



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LETICIA FABRI TURETTA

**EMPREGO DA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS PARA PREDIZER A
COMPOSIÇÃO DOS GASES DE EXAUSTÃO ORIUNDOS DE UMA CALDEIRA
QUE UTILIZA COMO COMBUSTÍVEIS SUBPRODUTOS GERADOS NA
INDÚSTRIA SIDERÚRGICA**

ALEGRE – ES
2016

LETICIA FABRI TURETTA

**EMPREGO DA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS PARA PREDIZER A
COMPOSIÇÃO DOS GASES DE EXAUSTÃO ORIUNDOS DE UMA CALDEIRA
QUE UTILIZA COMO COMBUSTÍVEIS SUBPRODUTOS GERADOS NA
INDÚSTRIA SIDERÚRGICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.
Orientadora: Andréa Oliveira Souza da Costa

ALEGRE – ES
2016

**EMPREGO DA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS PARA PREDIZER A
COMPOSIÇÃO DOS GASES DE EXAUSTÃO ORIUNDOS DE UMA CALDEIRA
QUE UTILIZA COMO COMBUSTÍVEIS SUBPRODUTOS GERADOS NA
INDÚSTRIA SIDERÚRGICA**

LETICIA FABRI TURETTA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 26 de fevereiro de 2016.

Prof^a. Dr^a. Andréa Oliveira Souza da Costa
(Orientadora)
UFES

Prof. Dr. Esly Ferreira da Costa Junior
(Membro interno)
UFES

Prof. Dr. Alexandre dos Santos Anastácio
(Membro externo)
UFES

Aos meus pais, Maria José Fabri e Arildo José Turetta pelo incentivo e apoio em todas as minhas escolhas e decisões.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela graça da vida, saúde e sabedoria.

Aos meus pais e familiares, pelo carinho e apoio incondicional.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Espírito Santo pela oportunidade concedida.

À minha orientadora Andréa Oliveira Souza da Costa, agradeço pela forma acolhedora que me recebeu, pela confiança, apoio, paciência e pelo constante incentivo.

Ao Professor, Esly Ferreira da Costa Junior, que com seus conhecimentos e sugestões participou desta pesquisa.

À Arcelor Mittal Tubarão pelo apoio na realização de visita técnica, em especial ao Marcelo Beccalli.

Aos Professores e Funcionários do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química meus sinceros agradecimentos por todo o conhecimento e experiência transmitidos durante a minha formação acadêmica.

Aos meus amigos em especial a Mayara dos Santos Zanardi pelo incentivo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço ao apoio de todas as pessoas que me ajudaram na conclusão de mais uma etapa da minha vida.

RESUMO

O desenvolvimento da indústria siderúrgica fez aumentar a demanda de energia, exercendo forte influência sobre a utilização dos recursos energéticos. O aproveitamento energético é de extrema importância, pois possibilita ao setor siderúrgico reduzir consideravelmente os seus custos. No processo siderúrgico, são produzidos quatro subprodutos com elevada capacidade de geração de energia. Os subprodutos produzidos são direcionados às centrais termoelétricas e usados como combustíveis para a geração de energia elétrica. Neste trabalho é proposta uma modelagem para a predição da concentração de equilíbrio das espécies químicas presentes na fornalha de uma caldeira siderúrgica instalada em uma central termoelétrica. A técnica empregada consiste na minimização da energia de Gibbs do meio reacional presente na fornalha da caldeira siderúrgica, equipamento da central termoelétrica da planta industrial. O problema de otimização foi proposto definindo assim a função objetivo e as restrições a serem resolvidas empregando-se o programa comercial Matlab[®]. A solução do problema de otimização resultante possibilita a descrição da composição de saída dos gases de exaustão. Neste trabalho foi possível avaliar o impacto das alterações na vazão de alimentação de ar e temperatura de operação na composição dos gases de exaustão. A metodologia aplicada é capaz de reproduzir satisfatoriamente as informações fornecidas pela indústria e obtidas na literatura, que descrevem a combustão dos subprodutos da indústria siderúrgica.

Palavras-chave: Siderurgia; Composição dos gases de exaustão; Minimização da energia de Gibbs.

ABSTRACT

The development of the steel industry has increased energy demand, exerting strong influence on the use of energy resources. The utilization energetic is extremely important because it enables the steel industry greatly reduce their costs. In the steelmaking process, they are produced four by-products with high capacity for energy generation. The produced by-products are directed to thermoelectric plants and used as fuel for the generation of electricity. In this work it proposed a modeling for the prediction of the equilibrium concentration of the chemical species present in the furnace of a steel boiler installed in a thermoelectric plant. The employed technique consists of the minimization of the Gibbs energy of the reaction medium present in the furnace of steel boiler equipment on the thermoelectric central plant. The optimization problem was proposed, by defining thus the objective function and restrictions to be resolved employing the commercial software Matlab[®]. The solution of the optimization problem resultant provides the description of composition output of the exhaust gases. This work it was possible to evaluate the impact of changes in air feed flow rate and operating temperature of the composition of the exhaust gases. The applied methodology is able to reproduce satisfactorily the information provided by industry and obtained in the literature, that describe the combustion of the by-products on the steel industry by-products.

Keywords: Steelmaking; Composition of exhaust gases; Minimization of Gibbs energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução da demanda total de energia brasileira por setor até 2050	16
Figura 2 - Consumo industrial de energia elétrica (%) no Brasil.....	17
Figura 3 - Porcentagem das usinas integradas e semi-integradas na produção siderúrgica mundial	20
Figura 4 - Produção do minério de ferro no Brasil e no mundo (milhões de toneladas)	22
Figura 5 - Fluxo simplificado do processo	24
Figura 6 - Esquema simplificado da fusão parcial na sinterização	25
Figura 7 - Principais subprodutos obtidos do processo de coqueificação	26
Figura 8 - Esquema de funcionamento do alto forno.....	28
Figura 9 - Esquema de funcionamento de uma caldeira aquatubular	32
Figura 10 - Representação esquemática da metodologia de resolução do problema de otimização	45
Figura 11 - Diagrama da trajetória do cálculo da variação de entalpia do processo .	48
Figura 12 - Representação esquemática da metodologia de resolução do problema	51
Figura 13 - Sistemas de distribuição de combustíveis em uma usina siderúrgica.....	55
Figura 14 - Esquema dos pontos de coleta dos dados operacionais da caldeira 1 ...	59
Figura 15 - Esquema dos pontos de coleta dos dados operacionais da caldeira 2 ...	59
Figura 16 - Esquema dos pontos de coleta dos dados operacionais da caldeira 3 ..	63
Figura 17 - Esquema dos pontos de coleta dos dados operacionais da caldeira 4 ...	63
Figura 18 - Configuração das chaminés 1/2 e 3/4.....	64
Figura 19 - Excesso de ar e vazão de O ₂ (a) S e C (b) CO ₂ (c) e CO (d) nos gases de exaustão da caldeira 3/4 a T=1000 K.....	72
Figura 20 - Excesso de ar e vazão de N ₂ (a) NO _x (b) H ₂ S (c) e SO _x (d) nos gases de exaustão da caldeira 3/4 a T=1000 K.....	74
Figura 21 - Excesso de ar e vazão de O ₂ (a) S e C (b) CO ₂ (c) e CO (d) nos gases de exaustão da caldeira 1/2 a T=1000 K.....	75
Figura 22 - Excesso de ar e vazão de N ₂ (a) NO _x (b) H ₂ S (c) e SO _x (d) nos gases de exaustão da caldeira 1/2 a T=1000 K.....	76
Figura 23 - Valores simulados para Tad quando diferentes alimentações de combustível são empregadas.....	77

Figura 24 - Gráfico da Tad do processo quando diferentes porcentagens de excesso de ar são inseridos na fornalha	78
Figura 25 - Variação da temperatura e vazão de O ₂ (a) S e C (b) CO ₂ (c) e CO (d) nos gases de exaustão da caldeira 3/4	80
Figura 26 - Variação da temperatura e vazão de NO _x (a) N ₂ (b) SO ₂ (c) e H ₂ S (d) nos gases de exaustão da caldeira 3/4	81
Figura 27 - Variação da temperatura e vazão de O ₂ (a) S e C (b) CO ₂ (c) e CO (d) nos gases de exaustão da caldeira 1/2	82
Figura 28 - Variação da temperatura e vazão de NO _x (a) N ₂ (b) SO ₂ (c) e H ₂ S (d) nos gases de exaustão da caldeira 1/2	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Os dez maiores consumidores e produtores de carvão mineral	23
Tabela 2 - Composição dos subprodutos	27
Tabela 3 - Comparação do uso da metodologia cinética com a metodologia da minimização da energia de Gibbs	38
Tabela 4 - Poder calorífico inferior dos subprodutos	46
Tabela 5 - Condições operacionais para a simulação da temperatura adiabática de chama	52
Tabela 6 - Dados operacionais da Caldeira 1	57
Tabela 7 - Dados operacionais da Caldeira 2	58
Tabela 8 - Dados operacionais da Caldeira 3	61
Tabela 9 - Dados operacionais da Caldeira 4	62
Tabela 10 - Limites de emissão para poluentes atmosféricos e oxigênio gerados nas indústrias siderúrgicas.....	65
Tabela 11 - Concentração dos gases da chaminé 1/2	65
Tabela 12 - Concentração dos gases da chaminé 3/4	66
Tabela 13 - Dados operacionais das caldeiras 1/2 e 3/4.....	67
Tabela 14 - Composição calculada para o meio reacional das caldeiras 1/2 e 3/4 quando é considerado um excesso de ar igual a 12%.....	68
Tabela 15 - Resultado das emissão para poluentes atmosféricos e oxigênio gerados na caldeira 1/2.....	69
Tabela 16 - Resultado das emissão para poluentes atmosféricos e oxigênio gerados na caldeira 3/4.....	70

LISTA DE SIGLAS

BFG - Gás de alto forno (*blast furnace gas*)
BFGS - *Broyden Fletcher Goldfarb Shanno*
CFB - *Circulating fluidized bed*
CFD - *Computational Fluid Dynamics*
COG - Gás de coqueria (*coke oven gas*)
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
NG - Gás natural (*natural gas*)
LDG - Gás de aciaria (*Linz-Donawitz gas*)
MP - Material particulado
PCI - Poder calorífico inferior
QP - Programação quadrática
RD - Redução direta
SQP - *Sequential Quadratic Programming*
 T_{ab} - Temperatura adiabática de chama
TAR - Alcatrão
Tep - Tonelada equivalente de petróleo

LISTA DE SIMBOLOS

G	Energia de Gibbs total do fechado sistema	[J]
I	Componente químico	[]
J	Fase	[]
$\mu_{i,j}$	Potencial químico do componente i na fase j	[]
$n_{i,j}$	Número de mols do componente i na fase j	[mol]
$G_{fi,j}^{\circ}$	Energia de Gibbs padrão de formação do componente i na fase j	[J.mol ⁻¹]
$G_{f \text{ produtos}}^{\circ}$	Energia de Gibbs padrão de formação dos produtos	[J.mol ⁻¹]
$G_{f \text{ reagentes}}^{\circ}$	Energia de Gibbs padrão de formação dos reagentes	[J.mol ⁻¹]
R	Constante universal dos gases	[J.(K.mol) ⁻¹]
T	Temperatura de operação da fornalha	[K]
$f_{i,j}$	Fugacidade do componente i na fase j	[]
$f_{i,j}^{\circ}$	Fugacidade do componente i na fase j no estado padrão	[]
P	Pressão do sistema	[atm]
H°	Entalpia de formação padrão	[J.mol ⁻¹]
S°	Entropia padrão de formação	[J/K]
C_p	Capacidades caloríficas	[J.(mol.K) ⁻¹]
T_{ref}	Temperatura de referencia	[K]
K	Elemento	[]
b_k	Número total de átomos do k-ésimo elemento da mistura reacional	[]
$a_{k,i}$	Coeficiente estequiométrico do elemento k na espécie química i	[]
$\frac{dE}{dt}$	Variação temporal da energia contida no sistema	[J.h ⁻¹]
Q	Quantidade líquida de energia transferida através da fronteira na forma de calor	[J]
W	Quantidade líquida de energia transferida através da fronteira do sistema na forma de trabalho	[J]

dH	Variação de entalpia no sistema através de suas fronteiras	[J]
dE_C	Variação da energia cinética no sistema através de suas fronteiras	[J]
dE_P	Variação da energia potencial no sistema através de suas fronteiras	[J]
dH_1	Variação da entalpia da etapa 1	[J]
dH_2	Variação da entalpia da etapa 2	[J]
dH_3	Variação da entalpia da etapa 3	[J]
$T_{\text{Combustível}}$	Temperatura de alimentação do combustível	[K]
$n_{\text{Combustível}}$	Número de mols de alimentação do combustível	[mol]
T_{Ar}	Temperatura de alimentação do ar	[K]
n_{Ar}	Número de alimentação do ar	[mol]
$C_{p\text{Combustível}}$	Capacidade calorífica do combustível	$[J.(mol.K)^{-1}]$
$C_{p\text{Ar}}$	Capacidade calorífica do ar	$[J.(mol.K)^{-1}]$
N	Número de diferentes espécies químicas que compõem o mix de alimentação de combustível.	[]
H_{Produtos}	Entalpia padrão de formação da espécie química presente no gás de exaustão a 25°C	$[J.mol^{-1}]$
n_{Produtos}	Número de mols da espécie química presente no gás de exaustão	[mol]
$H_{\text{Reagentes}}$	Entalpia padrão de formação da espécie química que compõe o mix de alimentação de combustível a 25°C	$[J.mol^{-1}]$
$n_{\text{Reagentes}}$	Número de mols da espécie química que compõe o mix de alimentação de combustível;	[mol]
M	Número de diferentes espécies químicas presentes no gás de exaustão	[]
$C_{p\text{Produto}}$	Capacidade calorífica total da corrente de produto	$[J.(mol.K)^{-1}]$
CR	Concentração do poluente corrigida para a condição estabelecida na Resolução do CONAMA nº 436	$[mg(Nm)^{-3}]$

OR	Percentagem de oxigênio de referência, conforme a Resolução do CONAMA nº 436 estabelecida para cada fonte fixa de emissão	[%]
OM	Percentagem de oxigênio medido durante a amostragem	[%]
CM	Concentração do poluente determinada na amostra	$[\text{mg}(\text{Nm}^3)^{-1}]$
ER	Erro relativo	[]
E_{simul}	Emissão simulada	[% ou $\text{mg}(\text{Nm})^{-3}$]
E_{ind}	Emissão real fornecida pela indústria	[% ou $\text{mg}(\text{Nm})^{-3}$]

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVO	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 PROCESSO SIDERÚRGICO.....	20
3.1.1 Matérias primas.....	21
3.1.1.1 Minério de ferro	21
3.1.1.2 Carvão mineral	22
3.1.2 Produção de aço	24
3.1.2.1 Preparação da carga	24
3.1.2.2 Redução	27
3.1.2.3 Refino	29
3.1.2.4 Lingotamento.....	30
3.1.2.5 Laminação.....	31
3.1.3 Cogeração	31
3.2 REFERENCIAL TEÓRICO DE MODELOS.....	33
3.3 COMPARAÇÃO DE METODOLOGIAS.....	38
4. METODOLOGIA	41
4.1 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO	43
4.2 TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA.....	46
4.3 VISITA TÉCNICA	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 REALIDADE INDUSTRIAL	54
5.1.1 Sistema de distribuição de combustíveis.....	54
5.1.2 Central termoeletrica	56
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO DAS SIMULAÇÕES.....	66
5.2.1 Validação dos resultados.....	67
5.2.2 Simulação da variação do excesso de ar	71
5.2.3 Temperatura adiabática de chama	76
5.2.4 Simulação da variação da temperatura de operação	79
6. CONCLUSÕES.....	84

7. RECOMENDAÇÕES	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

1. INTRODUÇÃO

Uma das maiores dificuldades enfrentadas pelos gestores de plantas industriais tem sido a busca por uma eficiência energética maior. Na Figura 1 é possível visualizar que até 2050 a previsão é de aumento na demanda de energia brasileira em todos os setores com taxas médias de 2,2% ao ano. O desenvolvimento do setor industrial fez aumentar a demanda de energia, exercendo forte influência sob a utilização dos recursos energéticos. Com o aumento da demanda, as indústrias buscam para cada processo industrial uma fonte de energia alternativa, que tenha disponibilidade e custo baixo. A demanda de energia para o setor industrial em 2013 foi de 267 milhões de toneladas equivalente de petróleo (tep). A previsão da demanda de energia neste mesmo setor em 2050 será de 605 milhões de tep, um aumento de aproximadamente 126% (EPE, 2014).

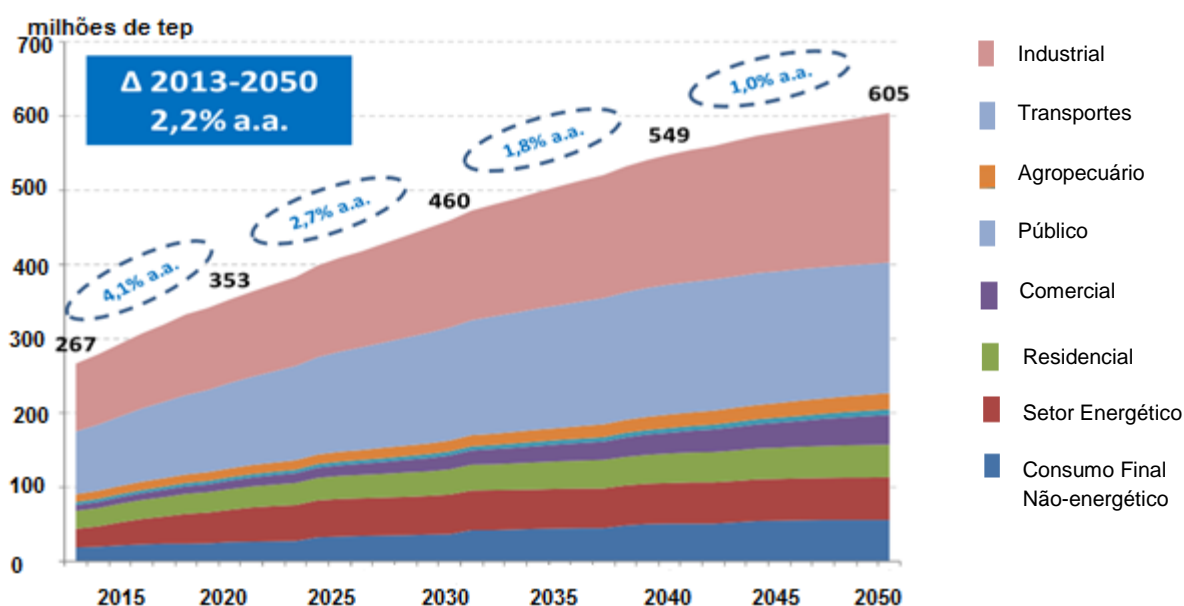


Figura 1 - Evolução da demanda total de energia brasileira por setor até 2050
Fonte: EPE, (2014).

A Figura 2 ilustra o consumo de energia elétrica na indústria, segmentado pelas dez maiores atividades econômicas no Brasil. Esses indicadores permitem afirmar que a metalurgia consome cerca de 26% da energia elétrica no Brasil. A metalurgia é definida como o conjunto de tratamentos físicos e químicos que os minerais passam no processo de extração dos metais (MOURÃO e GENTILE, 2007).

Brasil industrial

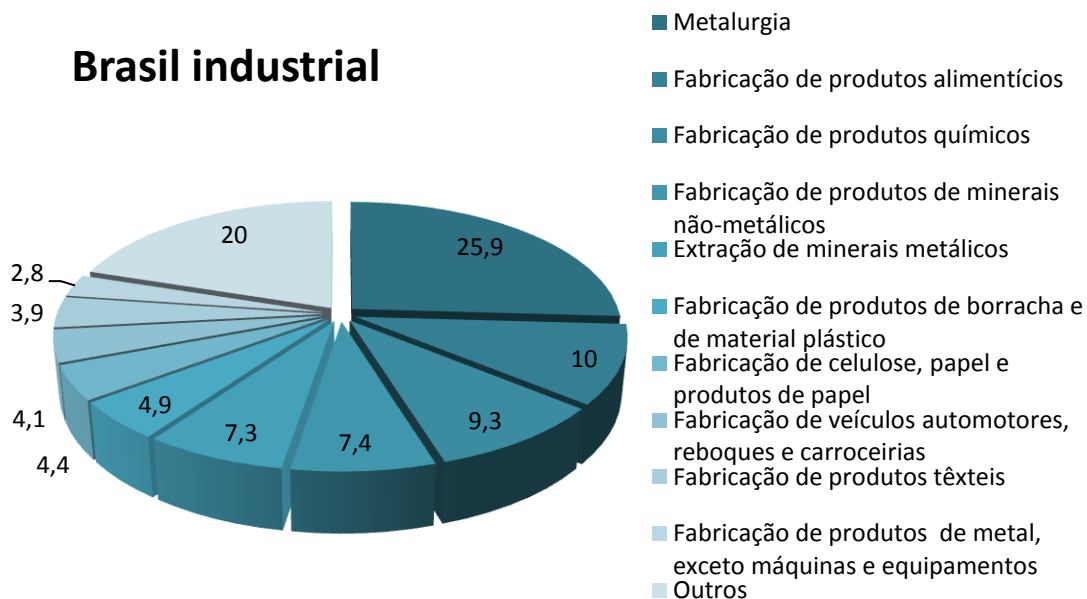


Figura 2 - Consumo industrial de energia elétrica (%) no Brasil
Fonte: Adaptado EPE, (2014).

Segundo MOURÃO e GENTILE (2007) siderurgia é a ciência que estuda especificamente a produção de aços e está atrelada a metalurgia. No atual estágio de desenvolvimento da sociedade, é impossível imaginar o mundo sem o uso do aço. A produção de aço é um forte indicador do estágio de desenvolvimento econômico de um país. Seu consumo cresce proporcionalmente ao desenvolvimento da sociedade. Os materiais de aço já se tornaram corriqueiros no cotidiano, mas fabricá-los exige técnica que deve ser renovada, por isso o investimento constante das siderúrgicas em pesquisa.

Segundo o CGEE (2010) a siderurgia é considerada uma atividade intensiva na demanda de energia, sendo responsável por 5% a 9% da energia consumida no país. O cenário da evolução da oferta e da demanda de energia é uma tarefa desafiadora para o setor de planejamento das empresas siderúrgicas. Entretanto, durante o processo siderúrgico, quatro subprodutos são produzidos: gás de coqueria (*coke oven gas* - COG), gás de aciaria (*Linz-Donawitz gas* - LDG), gás de alto forno (*blast furnace gas* - BFG) e alcatrão (TAR). Esses subprodutos apresentam elevada capacidade de produção de energia elétrica, quando direcionados a centrais termoelétricas. A central termoelétrica é uma instalação industrial que transforma a energia térmica, obtida a partir da queima de combustíveis nas caldeiras, em energia elétrica.

A queima desses subprodutos na presença de ar disponibiliza o conteúdo energético do combustível e gera gases de exaustão. A determinação da composição de saída desses gases é de extrema importância ambiental e econômica para uma empresa. Todavia, tal tarefa nem sempre se mostra trivial. Visando a redução dos custos operacionais e a maior competitividade no mercado, as unidades industriais visam continuamente a busca pela condição operacional ótima. O excesso de ar e a temperatura de operação são fatores importantes na busca desta condição operacional. Neste contexto, o aproveitamento energético é de extrema importância, pois possibilita reduzir consideravelmente os custos associados à matriz energética.

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo consiste em prever a concentração de equilíbrio das espécies químicas presentes na fornalha de uma caldeira siderúrgica instalada em uma central termoeletrica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Pontuar a geração de subprodutos combustíveis na produção de aço;
- Realizar uma visita técnica em uma indústria siderúrgica para o reconhecimento do funcionamento de uma central termoeletrica e coleta de dados;
- Realizar um levantamento bibliográfico de diferentes metodologias usadas para a previsão da composição de equilíbrio de uma fornalha;
- Propor uma metodologia capaz de estimar a composição dos gases de exaustão da fornalha da caldeira siderúrgica;
- Investigar o efeito do aumento do excesso de ar na composição dos gases de exaustão;
- Investigar a influência da variação da temperatura de operação na composição dos gases de exaustão;
- Calcular a temperatura adiabática de chama da fornalha.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO SIDERÚRGICO

As usinas siderúrgicas podem ser divididas em dois grandes grupos: usinas integradas e usinas semi-integradas. Nas usinas integradas o aço é obtido a partir do ferro primário, ou seja, a matéria prima, que é o minério de ferro, é transformada em ferro gusa que, posteriormente, é convertido em aço. As usinas semi-integradas não possuem a etapa de redução do minério de ferro, o aço é obtido a partir do ferro secundário, isto é, a matéria prima utilizada é a sucata (MOURÃO e GENTILE, 2007).

A obtenção do aço a partir do ferro primário é a rota mais utilizada na produção siderúrgica mundial. A perspectiva da configuração das usinas siderúrgicas, conforme se verifica na Figura 3, prevê que a participação das usinas integradas diminui ao longo do tempo, mas não a ponto de ser suplantada pelas usinas semi-integradas.

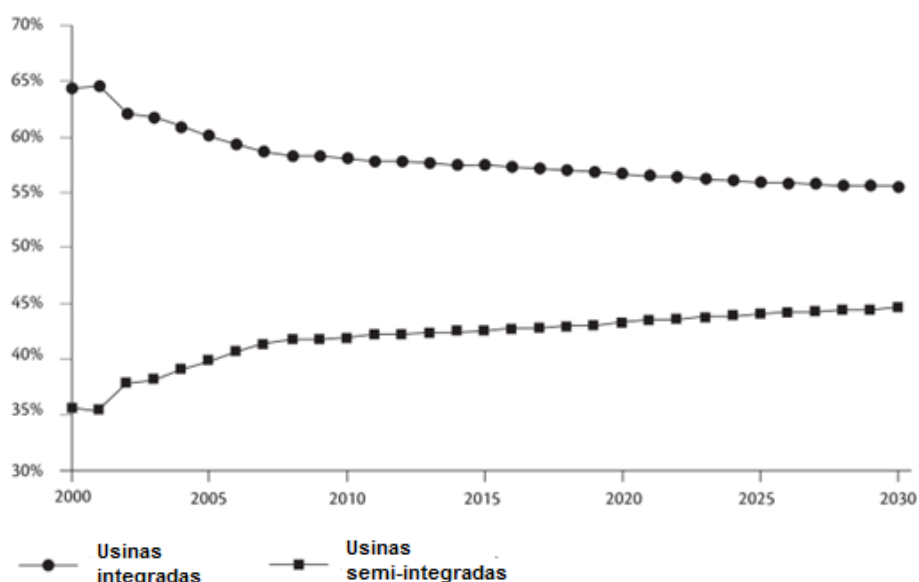


Figura 3 - Porcentagem das usinas integradas e semi-integradas na produção siderúrgica mundial
Fonte: CGEE, (2010).

Segundo CGEE (2010), existe uma terceira rota tecnológica das usinas siderúrgicas cuja difusão é mais reduzida em termos mundiais. Trata-se da usina integrada à redução direta (RD) que é constituída por três etapas produtivas:

redução, refino e transformação mecânica. Quando comparadas com as usinas integradas, duas importantes diferenças são notadas. Primeiro, na etapa de redução, a usina RD utiliza módulos de redução direta. Segundo, na fase de refino, em vez de aciaria básica a oxigênio, a usina RD utiliza a aciaria elétrica.

O setor siderúrgico brasileiro é bastante diversificado em relação aos tipos de configurações das usinas siderúrgicas. Entretanto, a mais difundida é a integrada (CGEE, 2010).

5.1.1 Matérias primas

O processo siderúrgico inicia-se fora da usina com os processos de seleção, compra e transporte das matérias primas e utilidades. Para as siderúrgicas integradas, as matérias primas essenciais são: minério de ferro, carvão mineral, redutores, fundentes, sucatas, desoxidantes, dessulfurantes e refratários. As utilidades são água (H_2O), oxigênio (O_2) e energia elétrica. A seguir será discutido sobre duas matérias primas que mais se destacam no processo siderúrgico: o minério de ferro e o carvão mineral (MOURÃO e GENTILE, 2007).

3.1.1.1 Minério de ferro

O minério de ferro possui quatro variedades principais: a magnetita (Fe_3O_4) com 72,36% de ferro (Fe) no máximo, a hematita (Fe_2O_3) com no máximo 69,5% de Fe, a limonita ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) com no máximo 60% de Fe e a siderita ($FeCO_3$) com no máximo 48,3% de Fe (ARAUJO, 2005). Os minérios brasileiros são na maioria hematíticos com altos teores de Fe e pouca ganga (ou impureza) (MOURÃO e GENTILE, 2007).

O Brasil possui uma das maiores reservas de minério de ferro do mundo (Figura 4). No Brasil, as reservas com um teor médio de 50,3% de ferro representam 11,7% das reservas mundiais. A produção mundial de minério de ferro em 2012 foi estimada em 3,0 bilhões de toneladas, 2% maior em comparação com 2011 (DNPM, 2013). Na Figura 4 é possível visualizar a produção de minério de ferro do Brasil e do mundo em 2011.

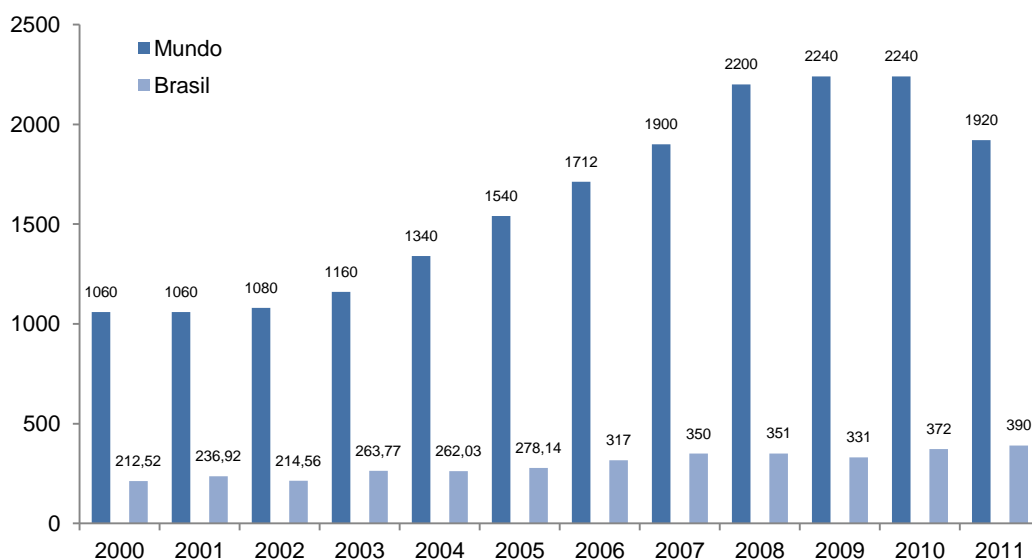


Figura 4 - Produção do minério de ferro no Brasil e no mundo (milhões de toneladas)
 Fonte: Adaptado IBRAM, (2012).

Em 2011 os três maiores produtores de minério de ferro foram a China com 1,33 bilhão de toneladas, a Austrália com 480 milhões de toneladas e o Brasil com 390 milhões de toneladas. (IBRAM, 2012).

3.1.1.2 Carvão mineral

Na natureza existem dois tipos básicos de carvão: vegetal e mineral. O carvão vegetal é obtido a partir da carbonização da lenha, formando uma massa compacta estratificada de matéria orgânica. O ele é formado pela decomposição durante milhões de anos, sob determinadas condições de temperatura e pressão. O carvão mineral é composto por átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre, associados a outros elementos rochosos e minerais (ARAUJO, 2005). Os carvões minerais são divididos em quatro classes: linhítico, sub-betuminoso, betuminoso e antracítico (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1998).

O carvão vegetal e o mineral podem ser usados na indústria e na produção de energia elétrica. No entanto, o carvão vegetal é pouco utilizado, exceto no Brasil, maior produtor mundial. No carvão vegetal, o poder calorífico é baixo e o índice de impurezas é elevado. No carvão mineral, o poder calorífico e a incidência de impurezas variam. Os carvões minerais que apresentam menor qualidade são linhito e sub-betuminoso. O de alta qualidade, conhecido como hulha, é do tipo betuminoso e antracito (ANEEL, 2008).

O carvão mineral é o combustível fóssil com a maior disponibilidade do mundo. É encontrado em quantidades de reservas expressivas em 75 países. Sendo que três deles (Estados Unidos (26,6%), Rússia (17,6%) e China (12,8%)) concentram 57% do volume total. O maior produtor mundial de carvão é a China que, também é a maior consumidora do minério. Em 2013, a China produziu 1.289,6 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) enquanto consumiu 1.311,4 Mtep. No *ranking* dos maiores produtores de carvão, também figuram os seguintes países: Estados Unidos, Austrália e Índia. A Austrália é a maior exportadora do minério do mundo e a Rússia é a segunda maior em termos de reservas, mas ocupa apenas o 6º lugar no *ranking* da produção e do consumo (Tabela 1) (BP, 2013).

Tabela 1 - Os dez maiores consumidores e produtores de carvão mineral

Produtores				Consumidores			
	País	Mtep	%		País	Mtep	%
1º	China	1289,6	41,1	1º	China	1311,4	41,3
2º	Estados Unidos	587,2	18,7	2º	Estados Unidos	573,7	18,1
3º	Austrália	215,4	6,9	3º	Índia	208,0	6,5
4º	Índia	181	5,8	4º	Japão	125,3	3,9
5º	África do Sul	151,8	4,8	5º	África do Sul	97,7	3,1
6º	Rússia	148,2	4,7	6º	Rússia	94,5	3,0
7º	Indonésia	107,5	3,4	7º	Alemanha	86,0	2,7
8º	Polônia	62,3	2,0	8º	Correia do Sul	59,7	1,9
9º	Alemanha	51,5	1,6	9º	Polônia	57,1	1,8
10º	Cazaquistão	48,3	1,5	10º	Austrália	53,1	1,7
26º	Brasil	2,2	0,1	21º	Brasil	13,6	0,4
	Total	3135,6	100		Total	3177,5	100

Fonte: Adaptado BP (2013).

As reservas brasileiras são compostas pelo carvão dos tipos linhito e sub-betuminoso. As reservas brasileiras ocupam o 10º lugar no *ranking* mundial, mas totalizam 7 bilhões de toneladas, correspondendo a menos de 1% das reservas totais. Ressalta-se que carvão brasileiro é pobre do ponto de vista energético em função do elevado teor de impurezas (BP, 2013).

O carvão para uso siderúrgico é o segundo maior mercado deste produto no mundo, com um consumo anual de mais de 600 milhões de toneladas. O grande uso de carvão nessa área é na produção de coque para emprego no alto-forno. O coque metalúrgico é o redutor mais utilizado no processo siderúrgico. Entretanto, somente cerca de 15% das reservas mundiais de carvão possuem as propriedades requeridas para a coqueificação. No Brasil, o maior consumo de carvão é justamente na produção de coque metalúrgico. Deve ser salientado que todo o carvão para uso siderúrgico no Brasil é importado (CGEE, 2008).

5.1.2 Produção de aço

A fabricação do aço em uma usina integrada pode ser simplificada em cinco etapas: preparação da carga, redução, refino, lingotamento e laminação, como constam na Figura 5 (INSTITUTO DE AÇO BRASIL, 2015).

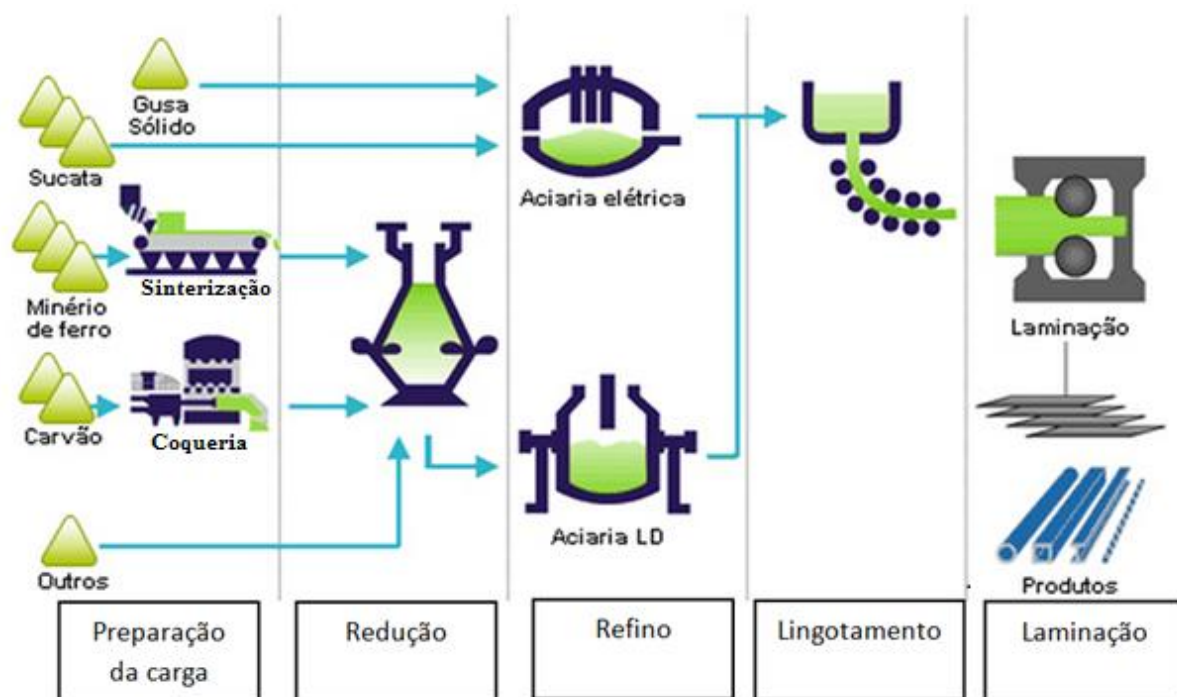


Figura 5 - Fluxo simplificado do processo
Fonte: Adaptado INSTITUTO DE AÇO BRASIL (2015).

3.1.1.3 Preparação da carga

A preparação da carga é a etapa responsável em selecionar matérias-primas com características físicas e químicas desejadas para o processo. Como indicado na Figura 5, dois subprocessos ocorrem nesta etapa são eles: a sinterização e a coqueificação.

- Sinterização

Os processos de aglomeração têm como objetivo transformar matérias-primas finas em aglomerados que viabilizem a utilização em processos metalúrgicos.

Podem também ser utilizados para permitir o transporte e carregamento em reatores com menor geração de poeira.

A carga do alto forno tem que apresentar elevada uniformidade e, principalmente, isenção de finos para assegurar boa permeabilidade à coluna e melhorar o contato entre os sólidos e o gás redutor e assim obter um aumento na velocidade de redução (NISTALA *et al.*, 2014). Existem 4 métodos de aglomeração de minérios: sinterização, pelletização, briquetagem e nodulização. Os processos de sinterização e pelletização são os mais utilizados na siderurgia. A pelletização é indicada quando se deseja aglomerar minério em pó, muito fino, ou seja, indicado como processo junto à mina. A sinterização é indicada como procedimento de aglomeração de minérios para os altos fornos. O sínter, produto obtido na sinterização, degrada-se fortemente durante o transporte e por isso, nas minas a pelletização é mais indicada (ARAUJO, 2005). A sinterização consiste em aglomerar por fusão incipiente, uma mistura de finos de minério, de coque ou carvão vegetal, de fundentes, e em alguns casos, o sínter de retorno (ZHOU *et al.*, 2012).

O calor necessário durante a sinterização é fornecido pela combustão de coque ou de carvão vegetal contido na carga junto com o oxigênio do ar. Neste processo, usualmente são atingidas temperaturas de 1200°C a 1400°C. As ligações oriundas do processo de sinterização são o resultado da difusão na fase sólida e/ou colagem pelo amolecimento superficial, da fusão parcial e da formação de escória dando origem ao sínter (TAKANO, 2007). A Figura 6 ilustra o esquema simplificado da fusão na sinterização.

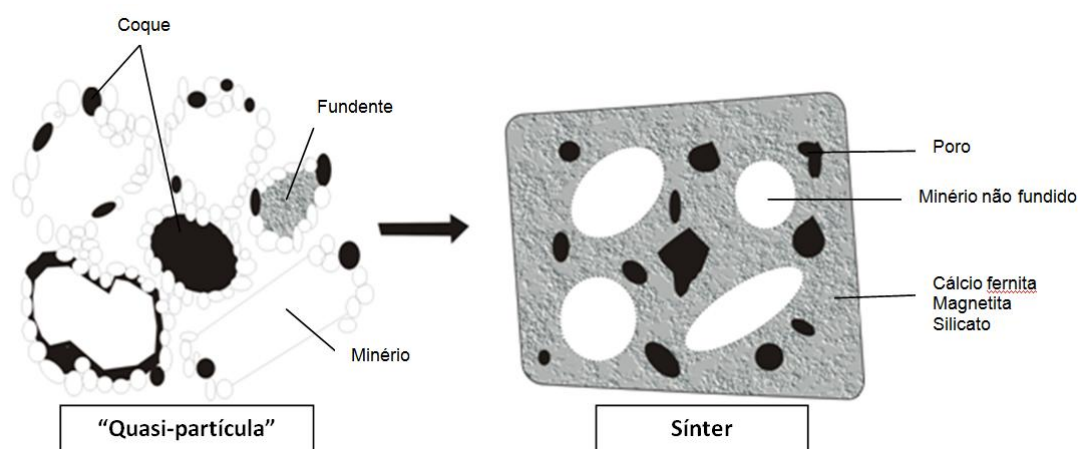


Figura 6 - Esquema simplificado da fusão parcial na sinterização
Fonte: Adaptado TAKANO (2007).

- Coqueificação

A coqueificação inicia-se primeiramente, com a preparação da mistura de carvões a serem carregadas nos fornos da coqueria, dentro dos quais, a mistura sofre uma destilação (aquecimento em ausência de ar) à temperatura de aproximadamente 1000°C. Esta destilação provoca a liberação de gases e o aparecimento de um resíduo sólido, poroso, infusível, basicamente constituído de carbono, que é o coque. Esse coque incandescente, depois de ser desenfornado, deve ser apagado para evitar sua combustão na presença do ar. O coque é resfriado bruscamente com água ou nitrogênio (N₂) (TAKANO, 2007).

Nos altos fornos o coque atua como combustível redutor, fornecedor de carbono ao gusa e permeabilizador da carga. Algumas propriedades são desejáveis para o coque: apresentar alta resistência para evitar a degradação dentro do forno, conter baixo teor de enxofre, alto teor de carbono e apresentar baixa reatividade com o dióxido de carbono (CO₂) (WIKLUND, PETTERSSON e SAXÉN, 2013).

A produção de coque gera importantes subprodutos gasosos, denominado aqui de gás impuro. O gás impuro é composto de diferentes hidrocarbonetos (inclusive aromáticos), compostos de enxofre e amônia, além do alcatrão e do gás de coqueria com o mostra a Figura 7.

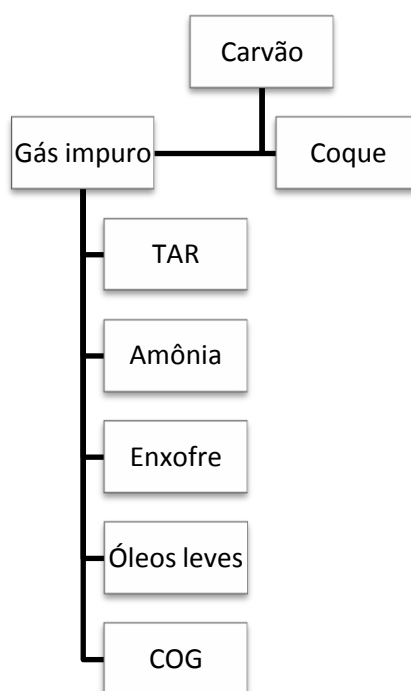


Figura 7 - Principais subprodutos obtidos do processo de coqueificação
Fonte: Adaptado TAKANO (2007).

O gás de coqueria é um importante combustível gasoso, pois é composto principalmente de metano (CH_4), de hidrogênio (H_2) e de CO como mostra a Tabela 2. O alcatrão é composto principalmente de carbono (Tabela 2) e pode ser consumido no alto forno, na central termoeletrica ou ser vendido (DONATELLI, 1993).

Tabela 2 - Composição dos subprodutos

Substância	Gás de coqueria (%) (<i>coke oven gas</i> - COG)	Gás de alto forno (%) (<i>blast furnace gas</i> - BFG)	Gás de aciaria (%) (<i>Linz-Donawitz gas</i> - LDG)	Alcatrão (TAR)*
O_2	0,1	-	0,3	1,6
CO	6	21,6	60,4	-
CO_2	1,34	23,4	15,1	-
N_2	1,81	-	21,2	0,8
H_2	63,16	52,3	3	6,2
H_2S	0,09	2,7	-	-
CH_4	23,72	-	-	-
C_2H_2	0,08	-	-	-
C_2H_4	2,15	-	-	-
C_2H_6	0,77	-	-	-
C_3H_8	0,13	-	-	-
C_6H_6	0,65	-	-	-
C	-	-	-	91,1
S	-	-	-	0,3

Fonte: Adaptado DONATELLI (1993) e adaptado da indústria*.

3.1.1.4 Redução

A etapa de redução consiste basicamente na redução dos óxidos de ferro por meio de um redutor, que geralmente é um combustível carbonoso. Existem quatro rotas para a produção do aço, entretanto a rota mais utilizada no Brasil é a redução do minério de ferro no alto forno (CGEE, 2008). Os materiais alimentados no alto forno são: o minério (sinter), o combustível-redutor (coque) e outros produtos como o calcário que agem como fundentes (KORSHIKOV, MIKHAILOV e TITOV, 2013). O processo de redução dos óxidos de ferro ocorre à medida que o minério, o coque e os fundentes, descem no alto-forno. No alto-forno os gases provenientes da queima do carbono com o oxigênio fluem em contracorrente transformando o minério de ferro em ferro gusa (Figura 8) (QUITES, 2007).

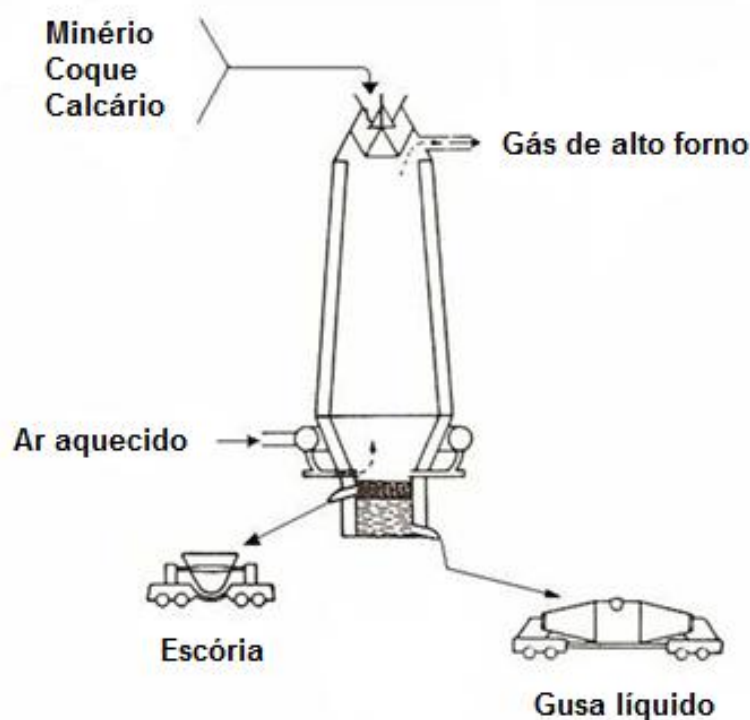


Figura 8 - Esquema de funcionamento do alto forno
 Fonte: REMACRE, (2015).

A redução do minério de Ferro ocorre em torno de 1500°C, pela reação do carbono e monóxido de carbono (CO) com a hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e wustita (FeO), conforme as Equações 1 a 3.



Após a etapa de redução, fluem do alto forno o ferro gusa e a escória, ambos no estado líquido, e são separados por diferença de densidade no cadinho (reservatório na parte inferior do alto forno), formando duas camadas. Isto é, a inferior metálica e a superior de escória (NOGAMI, CHU e YAGI, 2006).

A escória é o subproduto, produzido em maior volume do que o próprio ferro gusa. A escória provém dos silicatos, carbonatos e aluminatos que acompanham todo minério. Sua estrutura é em grande parte amorfa ou micro-cristalina e a composição varia consideravelmente. Todavia, observam-se composições favoráveis entre CaO , Al_2O_3 e SiO_2 , nas quais o ponto de fusão é especialmente

baixo (ARAUJO, 2005). A escória de alto forno é utilizada como matéria-prima para a produção industrial de cimento, lã mineral, vidro, asfalto, aterros, lastro ferroviário e bases de estradas.

Outro subproduto muito importante gerado no alto forno é o gás de alto forno. Como somente parte do CO e H₂ do gás redutor participam das reações de redução, o gás de alto forno que sai no topo ainda contém grandes concentrações de CO e H₂, além do CO₂ produzido nas reações de redução e uma pequena quantidade de sulfeto de hidrogênio (H₂S) (Tabela 2) (CGEE, 2008). O ferro gusa líquido é transferido para a etapa de refino na aciaria por meio de carros torpedo.

3.1.1.5 Refino

O refino do ferro gusa na siderurgia é usado na eliminação de impurezas indesejáveis como C, Si, P e na eliminação das segregações. Ou seja, homogenização da estrutura com o objetivo de produzir o aço líquido (MALYNOWSKYJ, 2007).

Na Figura 5 percebe-se que a etapa de refino, pode se processar em dois tipos distintos de aciaria. A aciaria elétrica e a aciaria LD. As usinas integradas utilizam tradicionalmente a aciaria LD, entretanto as usinas semi-integradas utilizam a aciaria elétrica (CGEE, 2010).

- Aciaria elétrica

Como representantes mais importantes da rota tecnológica das siderúrgicas semi-integradas, a aciaria elétrica opera com a maior parte da carga no estado sólido utilizando a sucata ferrosa como matéria prima. Os fornos elétricos a arco da aciaria elétrica são extremamente versáteis no que se refere à carga, além de permitirem operação intermitente e mudanças rápidas de produção (CGEE, 2010). Os fornos elétricos executam as etapas de fusão da carga sólida e subsequente refino, via injeção significativa de oxigênio. O aço produzido em aciarias elétricas oferece vantagens quando se compara as rotas dos processos o que justifica o aumento percentual desta alternativa de produção. Alguns aspectos importantes:

- ✓ Maior volume de sucata reciclada;

- ✓ A emissão de CO_2 é quatro vezes menor;
- ✓ Dependendo do preço da energia elétrica e pelo fato dos investimentos serem menores, o aço produzido pode apresentar menor custo (LEANDRO, 2007).

- Aciaria LD

O conversor básico a oxigênio é o tipo de aciaria mais utilizada na siderurgia mundial. Esta tecnologia foi originalmente desenvolvida pela siderúrgica austríaca. Pelo fato de ter sido empregada inicialmente nas usinas Linz e Donawitz, ela ficou também conhecida como aciaria LD. Aproximadamente 2/3 da produção mundial de aço é baseada em aciaria LD. Já no Brasil esse número é ainda mais expressivo, cerca de 75% a 80% da produção de aço bruto provém de conversores LD (SAMBASIVAM e DURST, 2009). Na aciaria LD os conversores, por meio do sopro de oxigênio, promovem a oxidação dos elementos do ferro gusa que se deseja remover ou diminuir o teor, como o carbono, silício e fósforo. O carbono é queimado e evolui para fora do banho de metal líquido na forma de CO e CO_2 . Os elementos silício, manganês e fósforo são oxidados durante o sopro de oxigênio e, juntamente com a adição de CaO , formam escória rica nestes elementos (MALYNOWSKYJ, 2007).

- Gás de aciaria

Escória fundida e gás de aciaria são subprodutos da produção do aço. O gás de aciaria apresenta elevado teor de monóxido de carbono como mostra a Tabela 2. O sopro de oxigênio durante o refino na aciaria desprende enorme quantidade de CO o que eleva os teores desta substância no gás de aciaria.

3.1.1.6 Lingotamento

Após ser produzido em estado líquido, o aço precisa ser solidificado e resfriado. Este processo é conhecido como lingotamento. No processo de lingotamento o aço líquido é transferido para moldes onde se solidificará formando, por exemplo, placas (ARAUJO, 2005). Em escala global, mais de 90% de todo aço

produzido é lingotado continuamente. Este processo possibilitou a fabricação de produtos siderúrgicos de melhor qualidade (CGEE, 2010).

3.1.1.7 Laminação

A laminação é um processo de conformação mecânica que o aço lingotado passa para dar origem aos mais variados produtos siderúrgicos, denominados de produtos acabados. O processo de laminação pode ser classificado de acordo com as condições de trabalho, pode ser feito a frio ou a quente, dependendo das dimensões e da estrutura do produto final. Na laminação a quente, a peça é aquecida e submetida à deformação por cilindros que a pressionarão até atingir a espessura desejada. O processo de laminação a frio do aço tem como objetivo o aumento da dureza e da resistência à tração, ao mesmo tempo em que reduz a ductilidade e o tamanho. As peças laminadas a frio são normalmente mais finas e com melhor acabamento (ARAUJO, 2005).

5.1.3 Cogeração

A cogeração é definida como a produção simultânea de diferentes formas de energia para suprir as necessidades da unidade de processo a partir de uma fonte energética primária (BALESTIERE, 2002). O aproveitamento energético (cogeração) é de extrema importância, pois possibilita às empresas reduzir consideravelmente os seus custos associados à matriz energética. Durante os processos produtivos é comum a geração de subprodutos. Alguns subprodutos gerados apresentam capacidade de geração de energia se direcionados a centrais termoelétricas. Esses subprodutos são então denominados de combustíveis.

A central termoelétrica é uma instalação industrial que transforma a energia térmica, obtida a partir da queima de combustíveis nas caldeiras, em energia elétrica. Isto é possível uma vez que nestes tipos de sistema existem geradores acoplados às turbinas. Tais turbinas são alimentadas com os vapores gerados nas caldeiras que se caracterizam como os principais equipamentos da central termoelétrica (PENA, 2013).

Existem vários tipos de caldeira, entretanto nas centrais termoelétricas siderúrgicas normalmente utilizam as caldeiras aquatubulares (Figura 9).

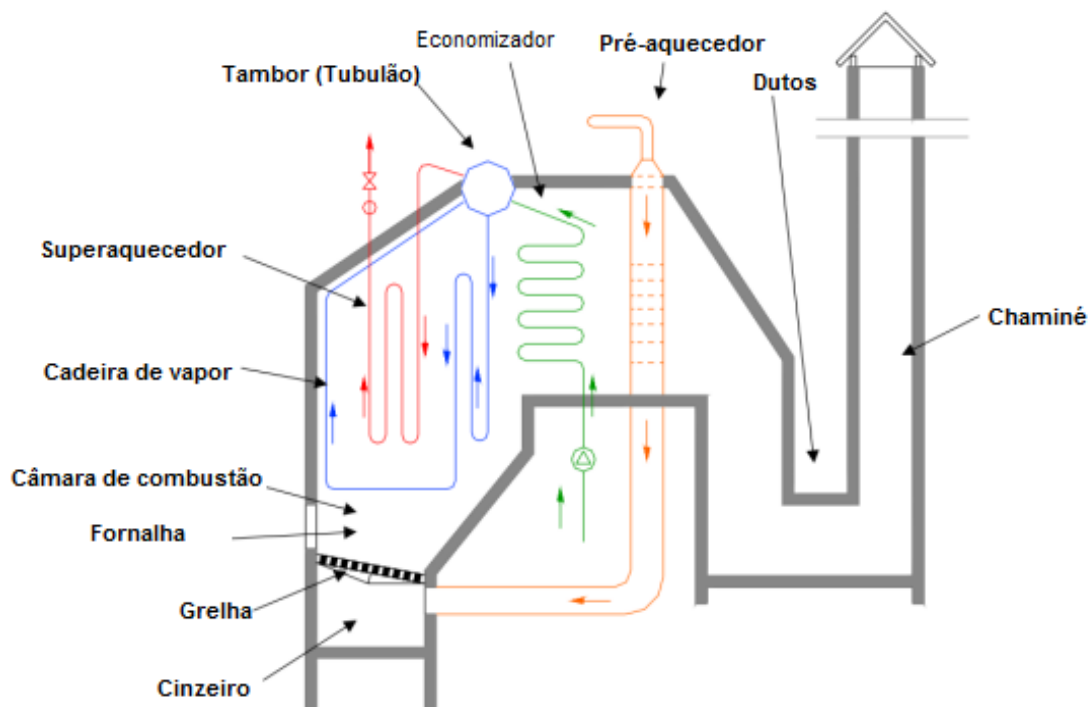


Figura 9 - Esquema de funcionamento de uma caldeira aquatubular
Fonte: PENA, 2013.

Em uma caldeira aquatubular o ar atmosférico atravessa o pré-aquecedor e projeta-se na fornalha, onde reage com o combustível. Os gases de combustão com elevada temperatura, circulam na caldeira, em contato com as superfícies de absorção de calor, até atingir a chaminé e serem eliminados para a atmosfera. Neste trajeto, o conteúdo térmico dos gases da combustão é transferido para a água. Com o aquecimento, a água circula, aquecendo-se e liberando vapor no tubulão superior. O vapor é extraído do tubulão superior e segue para o turbogerador. A água fria adicionada no tubulão superior desce por meio dos tubos descendentes para o tubulão inferior e a água quente sobe através dos tubos ascendentes para o tubulão superior, devido ao efeito termossifão (HABIB *et al.*, 2014).

Como mencionado, o vapor em alta pressão gerado nas caldeiras é usado para girar uma turbina, que por sua vez aciona o gerador elétrico.

3.2 REFERENCIAL TEÓRICO DE MODELOS

Predizer a composição de um sistema é uma atividade amplamente utilizada não somente na indústria, mas também em pesquisas acadêmicas. Na literatura aberta é possível obter diversos trabalhos que possuem como objeto de estudo a determinação da composição dos gases de combustão de uma caldeira.

YINHU *et al.* (2014) modelaram a combustão do dimetil éter em uma fornalha. O dimetil éter pode ser aplicado a motores a diesel, e em comparação com o combustível diesel tradicional, apresenta alta eficiência na combustão e baixas emissões de CO, dióxido de enxofre (SO₂) e óxido de nitrogênio (NO_x). O *software Simulation Computational Fluid Dynamics* (CFD) utilizado possui ferramentas flexíveis de simulação térmica e escoamento de fluidos. O estudo determinou-se o perfil de temperatura e concentração ao longo da posição radial e axial da fornalha. Uma planta de teste foi utilizada como fonte de dados para a validação dos modelos implementados no *software Simulation CFD*. Cinco vazões de excesso de ar e duas cargas térmicas diferentes foram utilizadas para investigar seus efeitos sobre os comportamentos nas emissões do NO_x e CO durante a combustão. Os índices de emissões de NO_x e CO foram baixos, quando a proporção de ar em excesso foi mantida acima de 1,15 e 1,30. O efeito da carga térmica nas emissões de NO_x não foram correlacionados neste estudo, no entanto, o índice de emissão de CO aumentou significativamente com o aumento da carga térmica.

MOHAMED *et al.* (2014) propuseram um modelo que investiga as características da emissão e estabilidade da combustão do gás de síntese em uma caldeira. O gás de síntese é uma fonte de combustível ambientalmente limpa e tem o potencial de se tornar um importante combustível, competindo com o metano. O modelo matemático que descreve o processo de combustão proposto pelos autores é baseado nas equações de conservação de massa, momento, e energia, bem como equações que contemplam as influências da turbulência. O procedimento de solução para as equações diferenciais parciais do modelo foi resolvido utilizando o *ANSYS fluent*. Na modelagem da combustão do gás de síntese com o ar, as 11 espécies químicas reagem em 21 etapas seguindo a cinética da Lei de Arrhenius. O gás de síntese foi considerado sendo composto de CO e H₂. Três configurações diferentes das composições do gás de síntese foram consideradas para a combustão: 67% de CO e 33% de H₂, 50% de CO e 50% de H₂, 33% de CO e 67%

de H_2 . A configuração da composição do gás de síntese de 33% de CO e 67% de H_2 resultou em uma chama mais curta quando comparada com a de outras composições de gás de síntese. A configuração 67% de CO e 33% de H_2 apresentou um pico na temperatura da caldeira quando comparado com outras configurações testadas. O excesso de ar também foi estudado e apresentou efeito significativo sobre as emissões de CO e NO_x . A emissão de NO_x diminui em cerca de 30%, quando a quantidade de excesso de ar aumenta de 5% a 25%. Entre as composições testadas, 50% de CO e 50% H_2 apresentaram as mais baixas emissões de poluentes e as melhores características de combustão. O modelo foi validado com dados da literatura.

AUTHIER *et al.* (2014) simularam a cinética da pirólise e propuseram um modelo matemático, para descrever a perda de massa do combustível sólido em função do tempo e a taxa de aquecimento do combustível. A pirólise é a primeira etapa da conversão termoquímica, que ocorre dentro de uma caldeira, quando carvão pulverizado é utilizado como combustível. Neste estudo, dois carvões pulverizados são inseridos em um forno experimental. O forno é eletricamente aquecido por resistências e atinge uma temperatura máxima de 1450 °C. O modelo cinético é utilizado para a simulação do CFD. Os dados experimentais são usados para a determinação dos parâmetros do modelo. Os parâmetros cinéticos são derivados de um modelo simples de pirólise, acoplado a uma rotina de otimização eficiente baseado em um algoritmo de otimização global e local. A modelagem da pirólise do carvão pulverizado foi proposta e validada através da simulação numérica das equações dos balanços de massa e energia. O esquema de Kobayashi foi o método utilizado na identificação dos parâmetros cinéticos. Houve uma concordância entre os resultados da simulação e os resultados experimentais. Um modelo cinético simplificado e preditivo baseado na composição elementar do carvão foi testado, e o acordo com os resultados experimentais foi menos satisfatório. Essa comparação destaca que ainda é necessário avaliar parâmetros cinéticos da reação de pirólise do carvão pulverizado.

MIROSLAV, DUSAN e SRDJAN (2012) sugeriram o uso de redes neurais artificiais para avaliar e prever a eficiência das caldeiras com base no desempenho operacional. Os dados para o treinamento da rede neural artificial e validação da mesma, foram obtidos de 65 caldeiras industriais e públicas. O *software MATLAB*[®] foi empregado na proposta das redes. A rede neural artificial *feedforward* utilizada é

composta por três camadas: uma camada de entrada, uma camada intermediária e uma camada de saída; totalizando 11 neurônios. A camada de entrada possui 6 neurônios, onde são inseridos os dados: tipo de combustível, tipo de caldeira, período de exploração, capacidade nominal, faixa de carga durante a medição da composição dos gases de combustão e o conteúdo de oxigênio nos gases de combustão. A eficiência energética da caldeira é o parâmetro de saída da rede.

ADE e KEUM-SHIK (2011) propuseram um modelo matemático de um sistema de caldeira a oxi-combustão com a recirculação de gases, para posterior implementação de um sistema de controle. As tecnologias de captura de CO₂, indicam que a oxi-combustão produz um gás de combustão com alto percentual de CO₂. A redução das emissões de CO₂ em usinas movidas a carvão é uma importante questão de pesquisa, quando se deseja obter redução nos impactos ambientais. A caldeira que é objeto de estudo do modelo matemático desenvolvido, possui três alimentações em sua configuração, duas de ar e uma de oxigênio puro. Balanços de massa e energia foram realizados. As equações não lineares do modelo desenvolvido foram linearizadas e implementadas no *MATLAB*[®]. O modelo é validado com os dados da literatura. Os modelos propostos estudam o comportamento do processo e as características das emissões da usina, mas também auxiliaram no projeto do sistema de controle.

XIAOHUI *et al.* (2010) estudaram as vantagens ambientais na redução das emissões de gases do efeito estufa na pirólise da biomassa. O principal objetivo deste estudo foi investigar o desempenho de uma central de aquecimento a biomassa em pequena escala, composta por duas caldeiras de 320 kW e 150 kW, instaladas para fornecer aquecimento para cerca de 166 apartamentos residenciais. A composição dos gases voláteis liberados a partir da pirólise da biomassa foi considerada constante e com composição igual a 22,81% C₂H₄, 38,2% de CO₂ e 38,99% H₂O. Os *softwares* utilizados neste estudo foram: *FLIC* e *FLUENT (CFD)*. Esses *softwares* são combinados, para permitir a modelagem da combustão em fase gasosa sobre um leito de combustão a ser realizada em associação com a modelagem da secagem, volatilização e combustão. As concentrações e temperaturas dos gases da pirólise foram avaliadas ao longo do tempo e da posição do reator. A redução na quantidade de ar utilizada influenciou sensivelmente na redução das emissões de CO. A relação entre a eficiência térmica e o excesso de ar

também é avaliado. Quando a caldeira opera com alto excesso de ar a eficiência térmica é reduzida.

YANG e GOU (2006) propuseram uma modelagem matemática para uma caldeira com leito fluidizado circulante (CFB) que utiliza como combustível o carvão. O volume de controle usado na modelagem consiste em uma região anelar e um núcleo. A caldeira foi dividida em 30 células, cada célula é subdividida em um núcleo e uma região anelar. Balanços de massa e energia foram aplicados para a modelagem da fornalha, na região anelar e no núcleo para o gás e os sólidos do leito. A modelagem para o lado do vapor d'água da caldeira foi realizada *pelo B&W Modular Modeling System*. As concentrações de O_2 , CO_2 , SO_2 e NO_x foram analisadas ao longo do tempo e da posição. A fornalha é seccionada em várias células e assim a junção das análises de todas as células do leito permite avaliar a concentração ao longo da posição, apesar do modelo não ser a parâmetros distribuídos. O balanço de energia estudou a temperatura ao longo do tempo. Os modelos são validados com os dados da literatura. Percebe-se através do estudo os efeitos da injeção do ar na concentração do gás e os efeitos da mudança de temperatura do vapor. A mudança na temperatura do vapor está relacionada com a transferência de calor. O aumento da taxa de alimentação do carvão provoca um aumento na transferência de calor que é absorvido pelo vapor e, em seguida, a temperatura aumenta.

ADAM e MARCHETTI (1999) propuseram modelos dinâmicos não lineares para a modelagem da caldeira de uma usina termelétrica de 30 MW, com recirculação natural de água. Os tubos de evaporação d'água e o tambor de separação do vapor foram os dois volumes de controle utilizados na modelagem. O objetivo principal deste estudo foi fornecer uma ferramenta útil para estudar e analisar diferentes estratégias de controle, a fim de obter um desempenho no controle de nível e pressão, sob variações na demanda de vapor. Balanços de massa, energia e momento estruturam o modelo proposto. As respostas dinâmicas de todas as variáveis, mostram a consistência da representação do modelo, com o comportamento esperado dos dados experimentais.

KOSTIC *et al.* (1994) apresentaram um modelo matemático utilizado na formação de um algoritmo para o cálculo do equilíbrio termodinâmico de um sistema de combustão de lignite. O lignite é um tipo de carvão com alto teor de carbono. A combustão do lignite em fornalhas de caldeiras tem como consequência a emissão

de poluentes como o NO_x , portanto, o conhecimento dos mecanismos de formação de NO_x é de grande importância. A fornalha que é objeto desse estudo opera com 25% de excesso de ar, a temperatura de 800 K a 1700 K e pressão de 1 bar. O modelo matemático que modela o equilíbrio termodinâmico desse sistema utiliza a minimização da energia de Gibbs. Os resultados obtidos são usados como indicadores termodinâmicos úteis, para a redução das emissões de NO_x , pela organização e condução adequada do processo de combustão. Ainda de acordo com estes autores, as emissões de NO_x ultrapassam os limites permitidos quando altas temperaturas são atingidas. Um cálculo da composição de equilíbrio do sistema é realizado para o caso de combustão estequiométrica, ilustrando assim a possibilidade de reduzir as emissões de NO_x pela aplicação da chamada combustão sub-estequiométrica.

SILVA *et al.* (2008) descreveram uma metodologia de otimização, baseado na minimização da energia de Gibbs. Esta metodologia determina a composição química da fornalha de uma caldeira onde é realizada a combustão de licor preto *Kraft*. O processo de combustão do licor preto envolve uma série de reações químicas desconhecidas e, além disso, os reagentes da combustão podem variar dependendo do processo. Como solução do problema este estudo propõe a obtenção do cálculo da composição química do sistema minimizando a energia de Gibbs. Os resultados obtidos são validados com dados industriais e informações relatadas pela literatura.

3.3 COMPARAÇÃO DE METODOLOGIAS

O processo de queima de um combustível gasoso, líquido ou sólido em uma caldeira pode envolver reações químicas complexas e desconhecidas ou envolver um número elevado de reações químicas. Assim, nem sempre uma abordagem cinética tradicional é viável para a descrição do sistema. Nestes casos, a predição da composição química do meio reacional é possível empregando-se o conceito termodinâmico de minimização da energia de Gibbs. Entretanto, a definição da metodologia a ser aplicada nem sempre é trivial. A Tabela 3 reúne oito itens importantes ao se determinar qual a melhor metodologia aplicada na modelagem de uma caldeira siderúrgica, quando a finalidade é prever a composição de saída dos gases de exaustão.

Tabela 3 - Comparação do uso da metodologia cinética com a metodologia da minimização da energia de Gibbs

Itens	Metodologia Cinética*	Metodologia da Minimização da energia de Gibbs**
1- Determinar as reações químicas do processo	Sim	Não
2- Determinar fatores que influenciam as reações químicas	Sim	Não
3- Determinar as equações de taxa de reação química	Sim	Não
4- Determinação de parâmetros cinéticos	Sim	Não
5- Limitar previamente faixa de temperatura de operação	Sim	Não
6- Possibilidade de mudança do estado físico do combustível	Não	Sim
7- Possibilidade na mudança de combustível empregado	Baixa	Alta
8 - Aplicações de informações termodinâmicas	Baixa	Sim

*Primeira metodologia

**Segunda metodologia

Fonte: Próprio autor.

Em relação à Tabela 3:

1 – Quando a metodologia cinética é escolhida para a modelagem do sistema é necessário conhecer todas as reações que ocorrem com o combustível. A segunda metodologia não exige o conhecimento prévio das reações. Ressalta-se que o processo de queima de um combustível pode envolver reações químicas complexas e/ou desconhecidas. Para a aplicação da segunda metodologia, o que necessita ser informado é uma previsão de quais substâncias serão formadas. O termo previsão é utilizado, pois se alguma substância informada (prevista) não

compor a composição de saída, o algoritmo de otimização irá informar valores desprezíveis para a concentração desta substância no sistema. Por outro lado se um composto formado não for considerado, o resultado obtido não terá significado físico, para a descrição real do sistema.

2 – O uso de catalisadores, a formação de inibidores e a superfície de contato do combustível são alguns fatores que influenciam as reações químicas e podem ser considerados importantes para o modelo (LEVENSPIEL, 2000). Na metodologia cinética, esses fatores podem ser incorporados nos modelos matemáticos. Portanto nessa metodologia, fatores como o uso de catalisadores e formação de inibidores, podem ser objeto de estudo para a otimização de um processo industrial. Na segunda metodologia não existe essa possibilidade, pois a Energia de Gibbs não contempla a influência desses fatores.

3 – Na metodologia cinética é possível propor novas equações de taxas que contabilizem as influências de diversos fatores nas reações, como mencionado anteriormente. Muitos pesquisadores utilizam as equações de taxa da literatura ou propõem novas equações. Na segunda metodologia as equações de taxa não são aplicadas.

4 – As equações da metodologia cinética, na sua grande maioria, possuem parâmetros cinéticos. Esses parâmetros são determinados experimentalmente. O uso de equações e parâmetros já existentes na literatura é comum. Entretanto, quando o sistema a ser estudado se diferencia do processo original para o qual os parâmetros cinéticos foram obtidos, pode ocorrer a geração de desvios significativos da idealidade. Na segunda metodologia não se utiliza parâmetros cinéticos.

5 – Na metodologia cinética, a determinação da temperatura de operação deve ser avaliada antes do início da modelagem. Diversos parâmetros são determinados considerando uma faixa de temperatura. Na segunda metodologia a variação da temperatura pode ser objeto de análise, pois em muitos sistemas, como o de combustão, a temperatura de operação é um dos fatores que influenciam o processo. Na metodologia baseada na minimização da energia de Gibbs, a temperatura de operação é fixa e pode ser alterada a cada simulação, sem que ocorram mudanças bruscas na rotina de cálculo. Em alguns processos não existem a possibilidade de medir a temperatura de operação, isso pode gerar alguns desvios na simulação.

6 – A mudança do estado físico do combustível é uma das informações requeridas na modelagem cinética, pois essa variação influencia na escolha da equação de taxa da reação. A superfície de contato do combustível é um dos diversos fatores abordados pela cinética o que não é possível quando se utiliza a energia de Gibbs. A segunda metodologia permite a simulação de um combustível sólido líquido e/ou gasoso.

7 – A mudança de combustível ou a mudança da composição do combustível de uma caldeira é uma manobra muito comum na indústria. Na metodologia cinética, a consideração de tais alterações podem refletir em alterações drásticas no modelo o que pode tornar inviável tal análise. Na segunda metodologia, a mudança de combustível não impede a aplicação do modelo, pois a informação requerida pelo modelo é a vazão atômica do combustível, ou seja, o usuário precisa informar a composição química elementar do combustível. Assim, neste caso, alterações na composição química do combustível podem ser incorporadas sem que seja necessária uma alteração drástica na rotina de cálculo.

8 – Na aplicação da metodologia cinética pode ser necessário incorporar à rotina de cálculo conceitos da primeira lei da termodinâmica (balanço de energia). Na metodologia da minimização da energia de Gibbs se faz necessário a obtenção de dados termodinâmicos como: a entalpia de formação padrão, entropia padrão de formação e das capacidades caloríficas dos componentes em cada fase.

Diante do exposto, é possível afirmar que as duas metodologias podem ser aplicadas para prever a concentração das espécies químicas presentes na fornalha de uma caldeira siderúrgica. Entretanto a metodologia da minimização da energia de Gibbs é mais indicada para um processo de queima no qual o combustível é um combustível siderúrgico. Isto porque tal técnica mostra-se flexível, quanto às mudanças na composição dos combustíveis, e eficiente quando se deseja analisar variações de temperatura e excesso de oxigênio. As reações de combustão são reações rápidas, portanto o equilíbrio químico do sistema pode ser considerado, o que permite a determinação da concentração de equilíbrio das espécies químicas por meio da minimização da energia de Gibbs.

4. METODOLOGIA

Segundo SMITH, VAN NESS e ABBOTT (2000) a energia de Gibbs total de um sistema fechado a temperatura e pressão constantes, deve diminuir durante um processo irreversível e a condição de equilíbrio é atingida quando a energia de Gibbs alcança seu valor mínimo. Sendo assim, se uma mistura de espécies químicas não está em equilíbrio químico, qualquer reação que ocorra a temperatura e pressão constantes deve levar a uma diminuição na energia de Gibbs total do sistema. Em literatura aberta, diversos estudos que empregam esta metodologia podem ser encontrados COSTA, BISCAIA e LIMA (2005); SILVA, RIBEIRO e COSTA (2008); NÉRON, LANTAGNE e MARCOS (2012); FOURNEL *et al.* (2014); KANGAS, HANNULA e KOUKKARI (2014); SUNDMAN, LUB e OHTANI (2015).

Em um sistema fechado com F fases e N diferentes espécies químicas, a energia de Gibbs é calculada por uma combinação dos potenciais químicos de cada componente em cada fase, expressa pela Equação (4) (SILVA, RIBEIRO e COSTA, 2008).

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \mu_{i,j} \cdot n_{i,j} \quad (4)$$

Sendo,

G - Energia de Gibbs total do sistema fechado;

$\mu_{i,j}$ - Potencial químico do componente i na fase j;

$n_{i,j}$ - Número de mols do componente i na fase j.

Se considerarmos que as fases presentes no sistema se comportam idealmente temos a Equação 5, que descreve o potencial químico da espécie i na fase j.

$$\mu_{i,j} = G_{f_{i,j}}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^{\circ}} \right) \quad (5)$$

Sendo,

$G_{f_{i,j}}^{\circ}$ - Energia de Gibbs padrão de formação do componente i na fase j;

R - Constante universal dos gases (8,314 J.(K.mol)⁻¹);

T - Temperatura de operação da fornalha;

$f_{i,j}$ - Fugacidade do componente i na fase j;

$f_{i,j}^{\circ}$ - Fugacidade do componente i na fase j no estado padrão;

P - Pressão do sistema.

A razão das fugacidades pode ser determinada pela Equação 6 para um sistema gasoso ideal. Desta forma, a energia de Gibbs total (Equação 4) pode ser descrita como na Equação 7 (SILVA *et al.*, 2008).

$$\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^{\circ}} = P \cdot \frac{n_{i,j}}{\sum n_{i,j}} \quad (6)$$

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \left(G_{f_{i,j}}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \left(P \cdot \frac{n_{i,j}}{\sum n_{i,j}} \right) \right) \cdot n_{i,j} \quad (7)$$

Para determinar a energia de Gibbs de formação do componente i na fase j se faz necessário obter os valores da energia de Gibbs de formação dos produtos e reagentes (Equação 8). A energia de Gibbs de formação dos produtos pode ser determinada pela entalpia de formação padrão, entropia padrão de formação e das capacidades caloríficas do componente i na fase j como explicitado na Equação 9 (FOURNEL *et al.*, 2014).

$$G_{f_{ij}}^{\circ} = G_{f_{\text{produtos}}}^{\circ} - G_{f_{\text{reagentes}}}^{\circ} \quad (8)$$

$$G_{f_{\text{produtos}}}^{\circ} = \left(H^{\circ} + \int_{T_{\text{ref}}}^T C_p(T) dT \right) - T \cdot \left(S^{\circ} + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{C_p(T) dT}{T} \right) \quad (9)$$

Sendo,

$G_{f_{\text{produtos}}}^{\circ}$ - Energia de Gibbs padrão de formação dos produtos;

$G_{f_{\text{reagentes}}}^{\circ}$ - Energia de Gibbs padrão de formação dos reagentes;

H° - Entalpia de formação padrão;

S° - Entropia padrão de formação;

C_p - Capacidades caloríficas;

T_{ref} - Temperatura de referência.

Além disso, como se trata de um sistema fechado, as equações que descrevem as relações mássicas do sistema devem ser respeitadas durante a resolução do problema de minimização. Isto é, a solução do problema de otimização deve respeitar o princípio da conservação da massa. Assim, para a completa apresentação do problema de otimização se faz necessário explicitar relações matemáticas que descrevem restrições de igualdade.

Para a proposta das restrições de igualdade, considera-se que a composição química elemental do meio reacional é constante para um sistema fechado. Ou seja, não ocorrem reações nucleares, de forma que os elementos químicos estarão distribuídos entre as substâncias químicas, mas obedecendo a uma concentração química elemental fixa. Portanto, para cada elemento químico k a restrição de igualdade é expressa pela Equação 10 (SILVA *et al.*, 2008).

$$b_k = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N a_{k,i} \cdot n_{i,j} \quad (10)$$

$$k = 1, 2, \dots, M$$

Sendo,

b_k - Número total de átomos do k -ésimo elemento da mistura reacional;

$a_{k,i}$ - Coeficiente estequiométrico do elemento k na espécie química i .

4.1 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO

Diante do exposto, é possível apresentar o problema de otimização a ser resolvido neste estudo.

A função objetivo que será minimizada é a Equação 11 sujeito a dois conjuntos distintos de restrições. O primeiro conjunto de restrições de igualdade (Equação 12) é composto por 5 equações ($k = 5$), uma para cada elemento químico presente no meio reacional (C, H, O, N e S). Estas restrições obedecem a concentração química elemental fixa em um sistema fechado, como já mencionado anteriormente. O segundo conjunto de restrições (Equação 13) impede que número

de mols do componente seja negativo (o que fisicamente não faz sentido). Neste trabalho, são consideradas 19 espécies químicas ($i = 19$) distribuídas em duas fases ($j = 2$). Uma fase sólida composta por: C e S e uma fase gasosa composta por: CO_2 , CO, H_2O , H_2S , SO_2 , SO_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_6H_6 , H_2 , O_2 , N_2 , NO e NO_2 .

Minimizar:

$$G(\mathbf{n}_{i,j}) = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \left(G_{f,i,j}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \left(P \cdot \frac{\mathbf{n}_{i,j}}{\sum \mathbf{n}_{i,j}} \right) \right) \cdot \mathbf{n}_{i,j} \quad (11)$$

Sujeito a:

$$\mathbf{b}_k(\mathbf{n}_{i,j}) = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_{k,i} \cdot \mathbf{n}_{i,j} \quad (12)$$

$$\mathbf{n}_{i,j} \geq 0 \quad (13)$$

O problema de otimização proposto é restrito e não linear. Entretanto, as restrições de igualdade (Equação 12) são lineares. Assim, na busca pela solução do problema de otimização foi empregada a implementação do método de Programação Quadrática Sequencial (SQP) implantado no programa comercial *Matlab*[®].

O fluxograma apresentado na Figura 10 ilustra uma representação esquemática do algoritmo de otimização proposto.

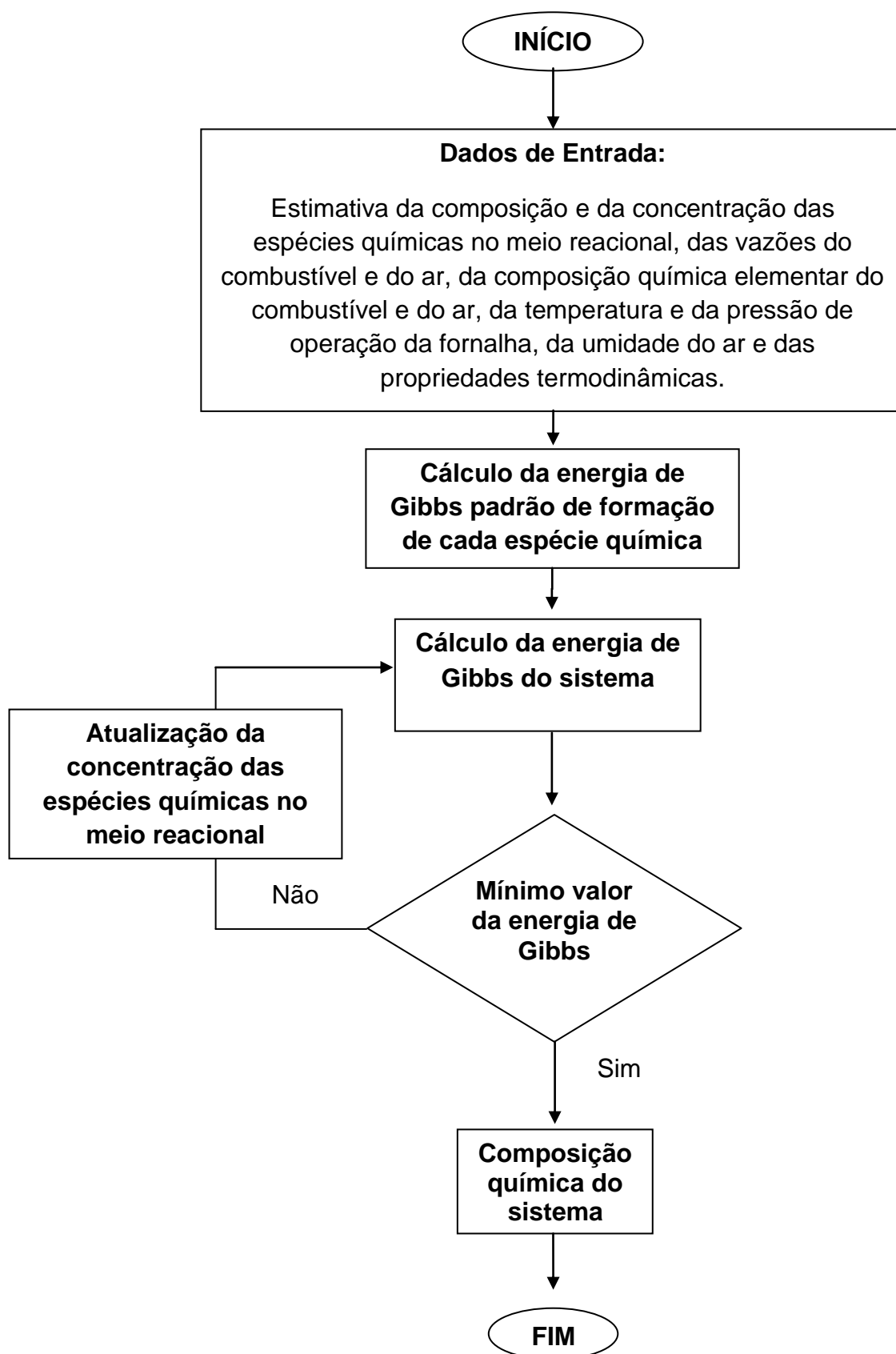


Figura 10 - Representação esquemática da metodologia de resolução do problema de otimização
Fonte: Próprio autor.

4.2 TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA

Tradicionalmente, as empresas siderúrgicas adotam nas centrais termoelétricas, a utilização de uma mistura de combustíveis denominada de mix de combustível. A determinação das possibilidades de combinação (mistura) dos combustíveis é importante, pois cada combustível possui um poder calorífico diferente. Um combustível (ou mix de combustível) com elevado poder calorífico inferior (PCI) pode danificar os equipamentos das centrais termoelétricas se os equipamentos não forem dimensionados para operar nessa condição.

Na Tabela 4 é possível visualizar a poder calorífico inferior médio dos quatro subprodutos gerados na indústria siderúrgica.

Tabela 4 - Poder calorífico inferior dos subprodutos

Subproduto	PCI
BFG	820 kcal/Nm ³
COG	4250 kcal/Nm ³
LDG	2000 kcal/Nm ³
Alcatrão	8999 kcal/kg

Fonte: Adaptado da indústria.

Neste contexto, a temperatura adiabática de chama (T_{ad}) informa o limite superior a ser atingido no interior do equipamento (fornalha). Tal parâmetro teórico auxilia o operador na operação diária do equipamento real analisado. Como para a obtenção de T_{ab} considera-se que o processo é adiabático e sabe-se que na prática tal fato não é atingido, os profissionais da fábrica admitem sempre que a temperatura real do processo é inferior a T_{ad} . Além de ser útil para avaliar a reação de combustão, T_{ad} , ajuda a selecionar e especificar os tipos de materiais, para serem usados nos equipamentos onde ocorrerão as reações.

Na literatura, GARCÍA e ZORRAQUINO (2002), GICQUEL, *et al.* (2003) SANGHYUN, *et al.* (2013), FU, *et al.* (2015), GONCA, (2015) e SHIVAPUJI e DASAPPA (2015) empregam a T_{ad} do processo para avaliar a reação de combustão.

Na aplicação da Primeira Lei da Termodinâmica, o balanço global de energia de um processo pode ser descrito pela Equação 14 (SMITH, VAN NESS e ABBOTT (2000), EL-MAHALLAWY e HABIK, (2002), WARNATZ, MAAS e DIBBLE (2006), MOLLERUP e MICHELSEN (2007) e MORAN e SHAPIRO (2009)).

$$\frac{dE}{dt} = Q - W + dH + dE_c + dE_p \quad (14)$$

Sendo,

$\frac{dE}{dt}$ - Variação temporal da energia contida no sistema;

Q - Quantidade líquida de energia transferida através da fronteira na forma de calor;

W - Quantidade líquida de energia transferida através da fronteira do sistema na forma de trabalho;

dH - Variação de entalpia no sistema através de suas fronteiras;

dE_C - Variação da energia cinética no sistema através de suas fronteiras;

dE_P - Variação da energia potencial no sistema através de suas fronteiras.

Neste trabalho, o balanço de energia explicitado na Equação (14) é aplicado para a fornalha siderúrgica, considerando as seguintes hipóteses:

- Combustão completa;
- O sistema opera em regime permanente;
- As variações de energia cinética e potencial não são significantes;
- Não ocorrem variações de pressão ou de volume (fronteiras da fornalha são rígidas);
- Não há transferência de energia na forma de trabalho através das fronteiras do sistema;
- Não há transferência de energia na forma de calor através das fronteiras do sistema (processo adiabático).

Assim, a equação (14) pode ser reescrita como a Equação (15).

$$dH = 0 \quad (15)$$

Com o objetivo de determinar a variação de entalpia do processo (dH), qualquer trajetória conveniente entre os estados inicial (alimentação de reagentes) e final (geração de produtos) pode ser utilizada. Na Figura 2, a linha tracejada representa a trajetória real pela qual o processo ocorre. Como há disponibilidade de dados para os calores de reação padrão a 25°C, a trajetória escolhida para a estratégia de solução é representada pela linha contínua do diagrama na Figura 2.

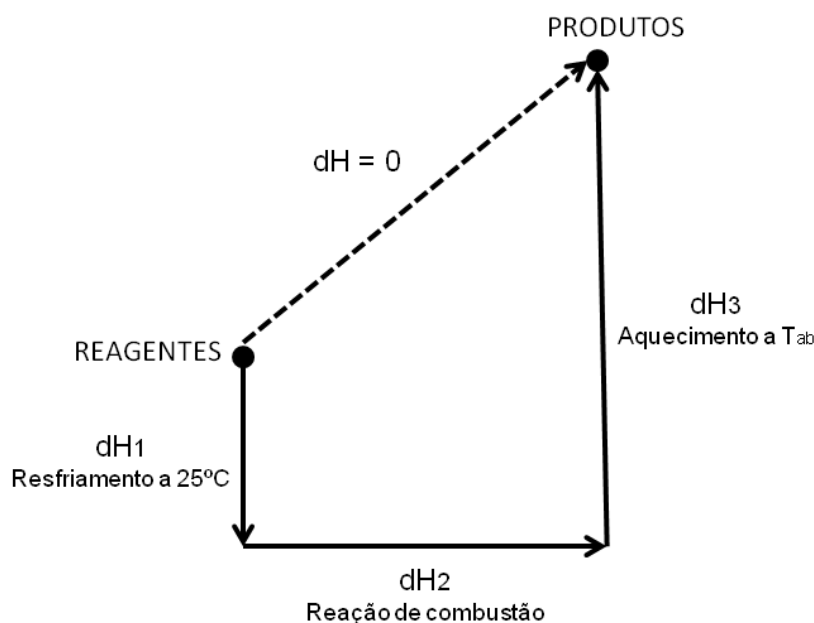


Figura 11 - Diagrama da trajetória do cálculo da variação de entalpia do processo
 Fonte: Próprio autor.

Ou ainda, como a entalpia é uma propriedade termodinâmica, a variação da entalpia do sistema de combustão dos reagentes, composto pelos subprodutos do processo siderúrgico é calculada pela soma das variações da entalpia da trajetória escolhida (Equação 16).

$$dH = dH_1 + dH_2 + dH_3 \quad (16)$$

Sendo,

dH₁ - Variação da entalpia da etapa 1;

dH₂ - Variação da entalpia da etapa 2;

dH₃ - Variação da entalpia da etapa 3.

A etapa 1 consiste em resfriar os reagentes alimentados à fornalha até a temperatura de 25°C. Destaca-se neste ponto que os combustíveis e o ar são alimentados na fornalha a temperaturas distintas como será explicitado posteriormente. O emprego da Equação 17 possibilita o cálculo da energia disponibilizada nesta etapa do processo.

$$dH_1 = \sum_{i=1}^n \int_{T_{\text{Combustível}}}^{25^\circ\text{C}} n_{\text{combustível}_i} \cdot C_{p\text{Combustível}_i} dT + \int_{T_{\text{Ar}}}^{25^\circ\text{C}} n_{\text{ar}} \cdot C_{p\text{Ar}} dT \quad (17)$$

Sendo,

$T_{\text{Combustível}}$ - Temperatura de alimentação do combustível;

$n_{\text{Combustível}}$ - Número de mols de alimentação do combustível;

T_{Ar} - Temperatura de alimentação do ar;

n_{Ar} - Número de alimentação do ar;

$C_{p\text{Combustível}}$ - Capacidade calorífica do combustível;

$C_{p\text{Ar}}$ - Capacidade calorífica do ar;

n - Número de diferentes espécies químicas que compõem o mix de alimentação de combustível.

As reações de combustão foram consideradas na etapa 2 do diagrama sendo determinada pela Equação 18. A variação da entalpia na etapa 2 foi determinada pela subtração da entalpia de formação padrão dos produtos menos a entalpia de formação padrão dos reagentes considerando a temperatura de 25°C. O Balanço de massa por espécies químicas foi aplicado para a determinação do número de mols dos produtos gerados e o número de mols dos reagentes consumidos.

$$dH_2 = \sum_{i=1}^m n_{\text{Produtos}_i} \cdot H_{\text{Produtos}_i} - \sum_{i=1}^n n_{\text{Reagentes}_i} \cdot H_{\text{Reagentes}_i} \quad (18)$$

Sendo,

H_{Produtos} - Entalpia padrão de formação da espécie química presente no gás de exaustão a 25°C;

n_{Produtos} - Número de mols da espécie química presente no gás de exaustão;

$H_{\text{Reagentes}}$ - Entalpia padrão de formação da espécie química que compõe o mix de alimentação de combustível a 25°C;

$n_{\text{Reagentes}}$ - Número de mols da espécie química que compõe o mix de alimentação de combustível;

n - Número de diferentes espécies químicas que compõem o mix de alimentação de combustível;

m - Número de diferentes espécies químicas presentes no gás de exaustão.

A etapa 3 consiste em dispor os gases de exaustão (produtos) a T_{ad} . Os gases de exaustão que deixam a fornalha, produtos da reação de combustão completa, contêm CO_2 , H_2O , SO_2 e N_2 . Nos casos em que o processo opere com excesso de ar, a vazão dos gases de exaustão também irá conter O_2 . A variação de entalpia dos produtos, quando são aquecidos de $25^\circ C$ até a T_{ad} , é descrita pela Equação 19.

$$dH_3 = \sum_{i=1}^m \int_{25^\circ C}^{T_{ad}} n_{Produtos_i} \cdot C_{pProdutos_i} dT \quad (19)$$

Sendo,

$C_{pProdutos}$ - Capacidade calorífica total da corrente de produto;

$n_{Produtos}$ - Número de mols da espécie química presente no gás de exaustão.

Como as capacidades caloríficas médias dependem da temperatura do processo (neste caso representado por T_{ad}) avaliamos $C_{pProdutos}$ e $C_{pExcesso}$ (em caso de processo que opere com excesso de ar) em um valor de T_{ad} admitido, ou seja, maior que $25^\circ C$ e substituímos o resultado na Equação 15. O procedimento continua até a convergência alcançar o valor final.

Na busca pela solução do problema foi empregada a implementação do método de solução de equações não lineares do programa comercial *Matlab*®. O fluxograma apresentado na Figura 12 ilustra uma representação esquemática do algoritmo proposto.

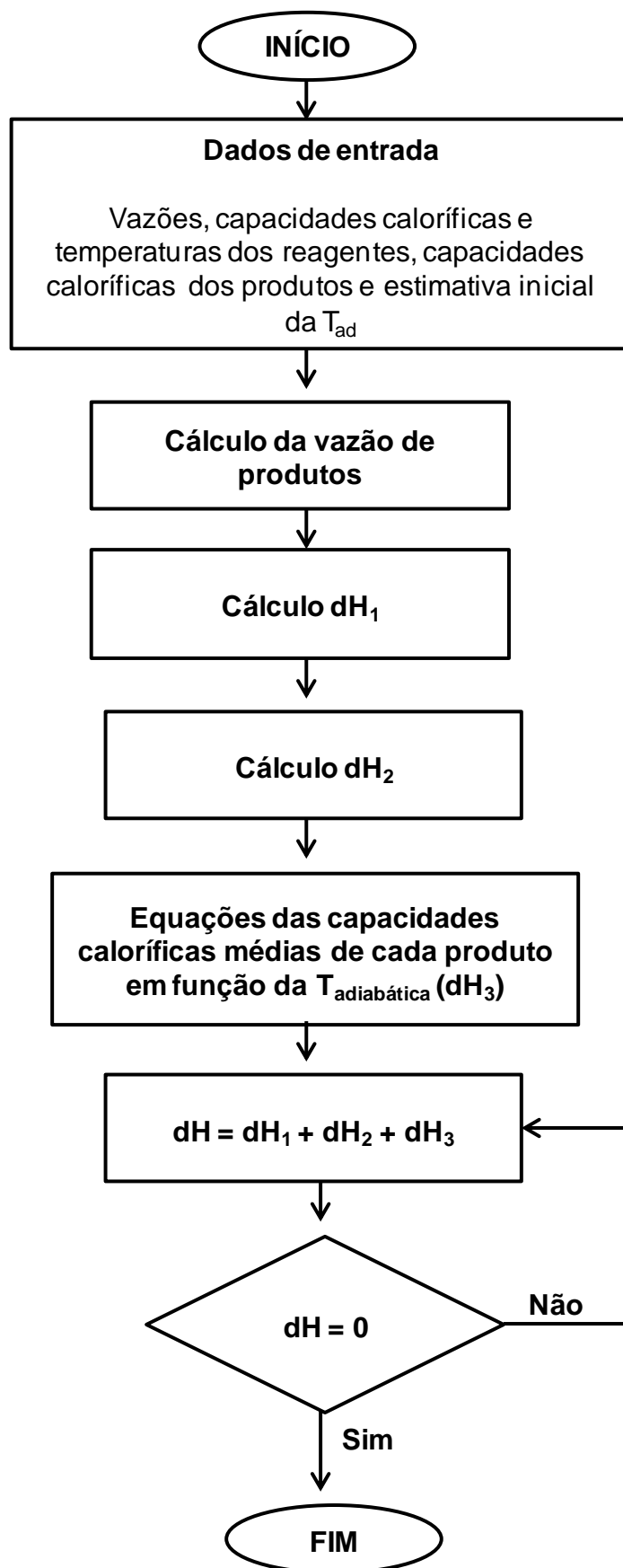


Figura 12 - Representação esquemática da metodologia de resolução do problema
Fonte: Próprio autor.

Neste trabalho, para o cálculo de T_{ad} , foram consideradas diferentes composições para o combustível alimentado na fornalha da caldeira 4, conforme descrito na Tabela 5. A adoção desta diversidade de composições objetiva simular condições operacionais mais próximas da rotina empregada na fábrica e/ou analisar o impacto que tal prática, adotada na planta industrial, possui sobre o processo.

Além disso, em todas as simulações realizadas para a busca dos valores da temperatura adiabática de chama forma consideradas fixas:

- A vazão de combustível total molar em 9760400 mol/h;
- As temperaturas de alimentação do BFG, COG, LDG, TAR e Ar em 37,6°C; 34,6°C; 63,6°C; 120,6°C e 177,7°C respectivamente (Tabela 9).

As temperaturas de alimentação citadas anteriormente são dados de temperatura industriais referentes à caldeira 4. Estes dados foram escolhidos para a simulação da T_{ab} , pois como mencionado, é a única caldeira que opera com todos os subprodutos.

Tabela 5 - Condições operacionais para a simulação da temperatura adiabática de chama

Análise	Porcentagem da vazão total molar de alimentação (%)			
	BFG	COG	LDG	TAR
1	80	4	9	7
2	90	3	0	7
3	97	3	0	0
4	100	0	0	0
5	0	100	0	0
6	0	0	100	0
7	0	0	0	100
8	50	50	0	0
9	50	25	0	25
10	50	25	25	0
11	25	25	25	25

Fonte: Próprio autor.

4.3 VISITA TÉCNICA

No dia 23 de março de 2015 ocorreu uma reunião entre os profissionais de uma indústria siderúrgica e a autora deste estudo. Na ocasião, foram apresentados os objetivos inicialmente propostos para este estudo, a metodologia a ser empregada e alguns resultados parciais. Ao final desta primeira reunião, foi obtida permissão dos gerentes da empresa para a efetiva

realização da visita à planta industrial que ocorreu entre os dias 23 e 27 de março de 2015.

As atividades desenvolvidas nesta visita foram:

- Visita técnica à central termoelétrica;
- Visita técnica à sala de controle da central termoelétrica;
- Análise de variáveis do processo de combustão das caldeiras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão deste estudo contemplarão as informações obtidas da visita técnica realizada em uma indústria siderúrgica brasileira, os resultados do emprego da técnica de minimização da energia de Gibbs e a estimativa da temperatura adiabática de chama. Ressalta-se, que a apresentação da realidade industrial é incomum de ser encontrada na literatura aberta e que tal informação é de extrema importância para o desenvolvimento de estudos que busquem simular processos reais.

5.1 REALIDADE INDUSTRIAL

Como previamente mencionado, durante a realização deste trabalho foi realizado uma visita técnica em uma indústria siderúrgica brasileira com a finalidade de se obter informações reais do processo siderúrgico com enfoque na geração e utilização dos subprodutos combustíveis gerados. As informações que serão discutidas a seguir foram obtidas da experiência vivenciada nesta visita técnica.

Ressalta-se neste ponto que esta oportunidade serviu para uma melhor compreensão das dificuldades e desafios vivenciados na fábrica. Além disso, a maior interação entre a pesquisadora e os profissionais da planta proporcionou um aprimoramento das metodologias propostas para este estudo, objetivando o desenvolvimento de conhecimentos científicos mais aplicados à realidade industrial.

5.1.4 Sistema de distribuição de combustíveis

Como relatado neste estudo, durante o processo de produção de ferro gusa e aço na usina siderúrgica quatro tipos de combustíveis são gerados: BFG, COG, LDG e TAR (Tabela 2).

Na Figura 13 é possível visualizar um esquema do sistema de distribuição dos combustíveis na usina siderúrgica. Em geral, toda a infraestrutura destinada ao recebimento, transporte, acumulação, estocagem e distribuição dos gases siderúrgicos é chamada de sistema de distribuição de combustíveis.

O recebimento é a etapa onde são inicialmente identificados os combustíveis siderúrgicos (BFG, COG, LDG e TAR) e o combustível não siderúrgico. O combustível não siderúrgico habitualmente utilizado é o gás natural (NG – *natural gas*). O NG é utilizado somente como combustível de ignição. Na usina siderúrgica, os gases são acumulados em equipamentos habitualmente conhecidos como gasômetros. No entanto, o alcatrão é acumulado em um tanque denominado tanque de alcatrão. Esses subprodutos podem ser utilizados nas unidades operacionais como combustíveis em diversas atividades. Na Figura 13, os setores industriais que usam estes combustíveis, excluía a central termoeleétrica, são genericamente referenciados como "outros consumidores".

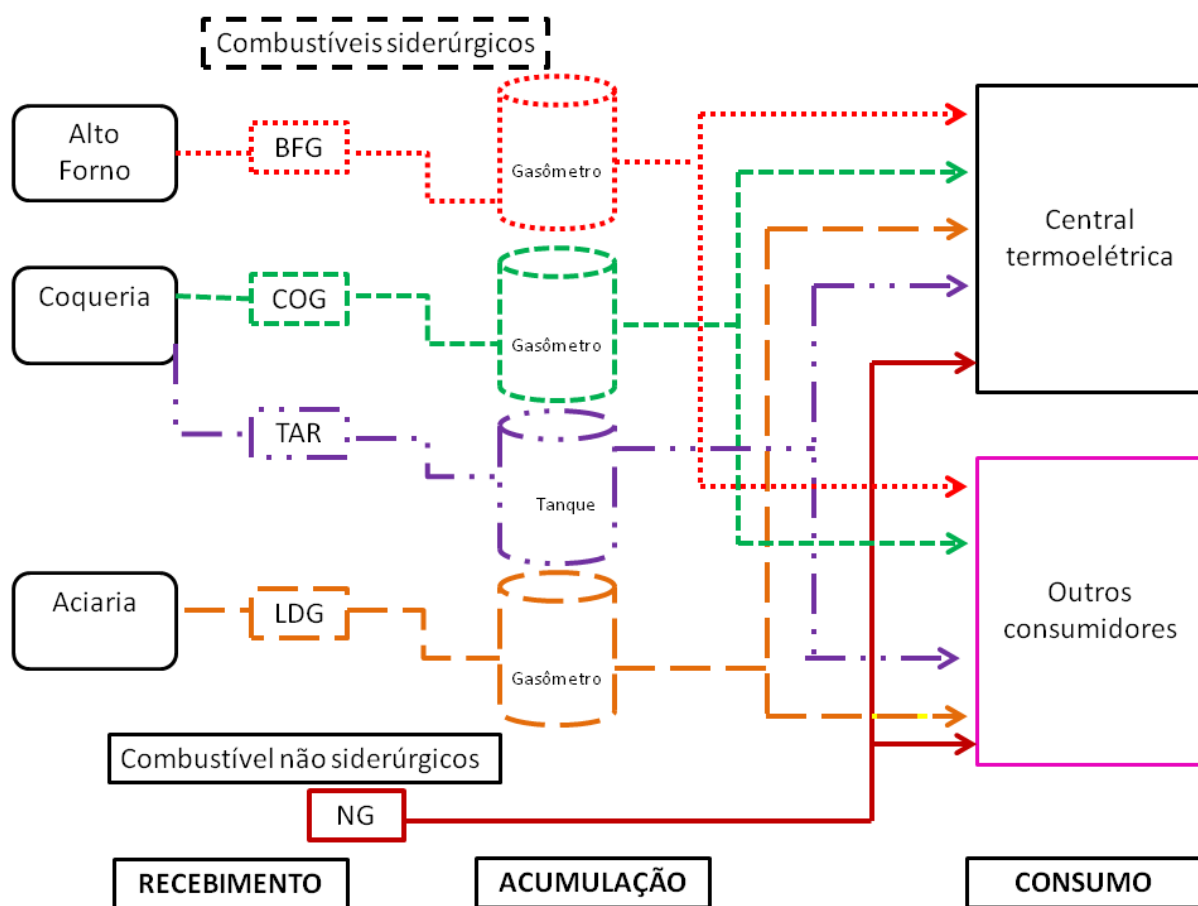


Figura 13 - Sistemas de distribuição de combustíveis em uma usina siderúrgica
Fonte: Próprio autor.

5.1.5 Central termoeletrica

A geração de vapor em centrais termoeletricas a partir dos combustiveis siderurgicos é uma prática tradicional do setor siderurgico brasileiro. Nas centrais termoeletricas, os combustiveis siderurgicos e não siderurgicos são direcionados à fornalha, onde ocorre a combustão. As fornalhas das centrais termoeletricas geralmente possuem quatro queimadores que recebem o combustível. Em uma mesma fornalha, tais queimadores podem receber o mesmo combustível ou combustiveis diferenciados. Além disso, é prática comum nas empresas siderurgicas adotar nas centrais termoeletricas a utilização de uma mistura de combustiveis denominada de mix de combustível.

Como mencionado anteriormente, a adoção de mix de combustiveis pode ser um fator complicador na operação do sistema. Ou seja, a determinação das possibilidades de combinação dos combustiveis é importante, pois cada combustível possui um poder calorífico diferente. Um combustível (ou mix de combustível) com elevado PCI pode danificar os equipamentos das centrais termoeletricas, se os equipamentos não forem dimensionados para operar nessa condição. Por outro lado, um combustível com baixo poder calorífico pode acarretar na obtenção de temperaturas de operação abaixo do valor desejado.

Na central termoeletrica da indústria siderurgica, gerar o máximo de energia possível não é o único objetivo que determina as possibilidades de combinação dos combustiveis. Na hipótese desse ser o único objetivo a ser alcançado, uma caldeira que operasse preferencialmente com COG e alcatrão seria o mais indicado, pois estes dois subprodutos possuem maior poder calorífico (Tabela 4). Entretanto, a determinação das possibilidades de combinação dos combustiveis também está atrelada à disponibilidade desses subprodutos, limites de emissão de poluentes e o controle e capacidade dos equipamentos do processo.

De acordo com informações reportadas pela empresa analisada, a central termoeletrica considerada neste estudo produz 8.309.421 GJ. Este valor corresponde a 27% da energia consumida na siderurgica. Usinas hidrelétricas vinculadas a esta empresa fornecem os outros 73% (23.016.164 GJ). Assim, ainda de acordo com informações reportadas pelos profissionais da indústria, em virtude da existência destas hidrelétricas, a indústria considerada neste estudo é autossuficiente na produção de energia elétrica e gera excedente de energia.

Geralmente, os excedentes da produção de energia elétrica são comercializados no mercado livre. Em 2014, houve excedente no valor de 570.801,6 GJ.

A central termoelétrica em questão possui quatro caldeiras denominadas aqui como caldeiras 1, 2, 3 e 4. As caldeiras 1 e 2 possuem configurações similares e foram construídas juntas e se diferem em alguns aspectos das caldeiras 3 e 4. As caldeiras 3 e 4 (similares entre si) foram projetadas e construídas posteriormente às caldeiras 1 e 2, devido a uma demanda na ampliação do processo produtivo.

Nas Tabelas 6 e 7 é possível visualizar os valores operacionais adotados nas caldeiras 1 e 2.

Tabela 6 - Dados operacionais da Caldeira 1

Caldeira 1			
Código	Descrição	Valor	Unidade
FE-1-BFG	Vazão de entrada na caldeira do BFG	188,6	kNm ³ /h
FE-1-COG	Vazão de entrada na caldeira do COG	6,2	kNm ³ /h
FE-1-TAR	Vazão de entrada na caldeira do TAR	0	ton/h
PE-1-BFG	Pressão relativa de entrada na caldeira do BFG	115,8	mmH ₂ O
PE-1-COG	Pressão relativa de entrada na caldeira do COG	208	mmH ₂ O
PE-1-TAR	Pressão relativa de entrada na caldeira do TAR	11,7	kgf/cm ² g*
TE-1-COG	Temperatura de entrada na caldeira do BFG	34,0	°C
TE-1-BFG	Temperatura de entrada na caldeira do COG	33,6	°C
TE-1-TAR	Temperatura de entrada na caldeira do TAR	115,5	°C
FE-1-ar1	Abertura do Damper 1	25,4	%
FE-1-ar2	Abertura do Damper 2	65,6	%
TE-1-ar	Temperatura de entrada do ar na caldeira	174	°C
PE-1-ar	Pressão relativa de entrada do ar na caldeira	136,4	mmH ₂ O
CS-1-CO	Concentração de saída do CO na caldeira	1,2	mg/Nm ³
CS-1-O ₂	Concentração de saída do O ₂ na caldeira	1,3	%**
TS-1-gases	Temperatura de saída dos gases na caldeira	381,1	°C
PS-1-gases	Pressão relativa de saída dos gases na caldeira	-173,2	mmH ₂ O
P-1-vapor	Pressão relativa de vapor na caldeira	84,9	kgf/cm ² g*
F-1-vapor	Vazão de vapor na caldeira	263,6	ton/h
G-1	Geração de energia	29,1	MW

*Pressão manométrica unidade de medida da indústria (kgf/cm²g).

**Esta variável será explicada posteriormente.

Fonte: Adaptado da indústria.

Tabela 7 - Dados operacionais da Caldeira 2

Caldeira 2			
Código	Descrição	Valor	Unidade
FE-2-BFG	Vazão de entrada na caldeira do BFG	167,1	kNm ³ /h
FE-2-COG	Vazão de entrada na caldeira do COG	7,2	kNm ³ /h
FE-2-TAR	Vazão de entrada na caldeira do TAR	0	ton/h
PE-2-BFG	Pressão relativa de entrada na caldeira do BFG	34,1	mmH ₂ O
PE-2-COG	Pressão relativa de entrada na caldeira do COG	103	mmH ₂ O
PE-2-TAR	Pressão manométrica de entrada na caldeira do TAR	11,5	kgf/cm ² g*
TE-2-COG	Temperatura de entrada na caldeira do BFG	35,6	°C
TE-2-BFG	Temperatura de entrada na caldeira do COG	34,5	°C
TE-2-TAR	Temperatura de entrada na caldeira do TAR	115,9	°C
FE-2-ar1	Abertura do Damper 1	16,6	%
FE-2-ar2	Abertura do Damper 2	47,6	%
TE-2-ar	Temperatura de entrada do ar na caldeira	172,4	°C
PE-2-ar	Pressão relativa de entrada do ar na caldeira	115,6	mmH ₂ O
CS-2-CO	Concentração de saída do CO na caldeira	148,6	mg/Nm ³
CS-2-O ₂	Concentração de saída do O ₂ na caldeira	1,6	%**
TS-2-gases	Temperatura de saída dos gases na caldeira	371,9	°C
PS-2-gases	Pressão relativa de saída dos gases na caldeira	-162,9	mmH ₂ O
P-2-vapor	Pressão manométrica de vapor na caldeira	84,6	kgf/cm ² g*
F-2-vapor	Vazão de vapor na caldeira	255,6	ton/h
G-2	Geração de energia na caldeira	65,8	MW

*Pressão manométrica unidade de medida da indústria (kgf/cm²g).

**Esta variável será explicada posteriormente.

Fonte: Adaptado da indústria.

Os dados apresentados nas Tabelas 6 e 7 foram coletados por analisadores instalados na planta industrial (analisadores *on line*). Um esquema da localização dos pontos de coleta de cada variável, com seus respectivos códigos, podem ser visualizados nas Figuras 14 e 15.

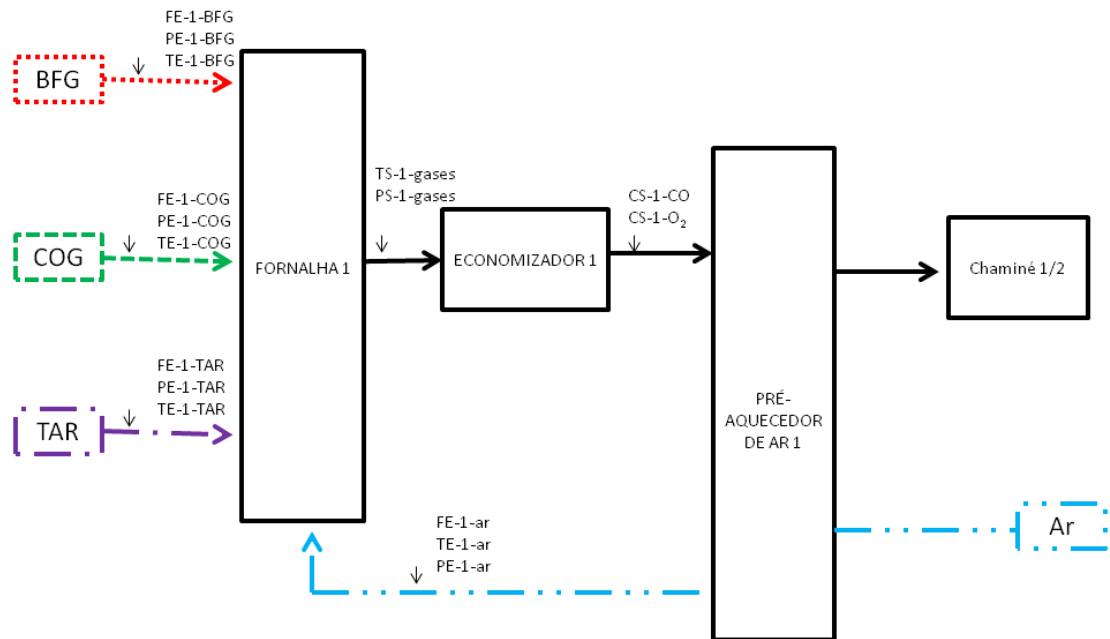


Figura 14 - Esquema dos pontos de coleta dos dados operacionais da caldeira 1
Fonte: Próprio autor.

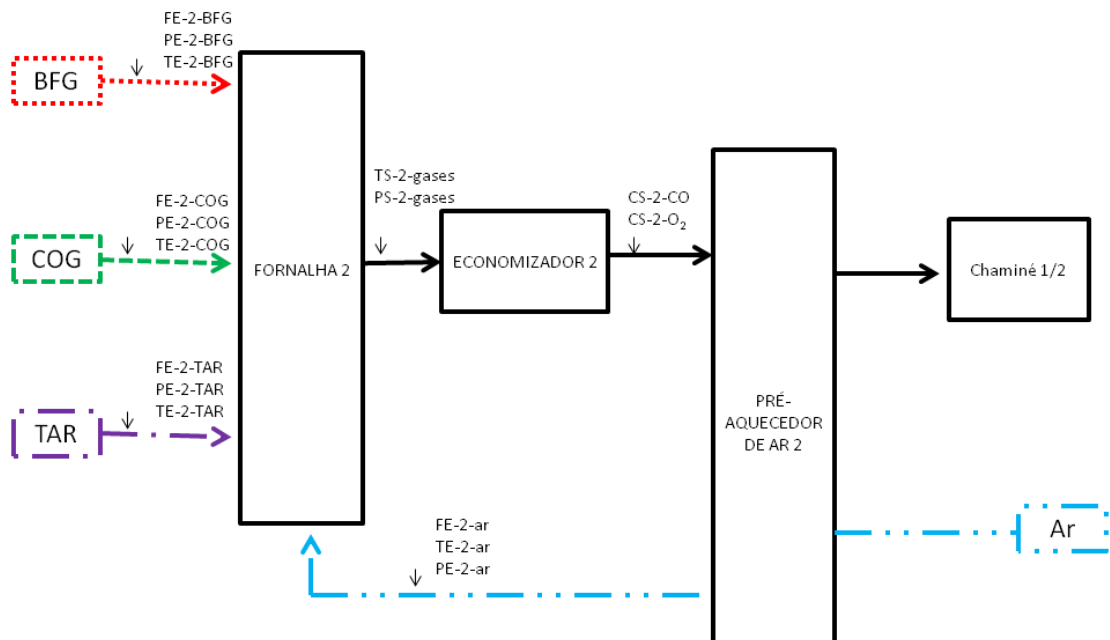


Figura 15 - Esquema dos pontos de coleta dos dados operacionais da caldeira 2
Fonte: Próprio autor.

As caldeiras 1 e 2 não utilizam o LDG como combustível, pois não foram projetadas para esta finalidade. Estas caldeiras operam preferencialmente com BFG e COG. A queima do alcatrão também é possível nas caldeiras 1 e 2, mas gera instabilidade para o processo o que exige intervenções e dificulta o sistema de controle. Nas Tabelas 6 e 7 é possível visualizar que no momento da coleta dos dados não há alimentação de alcatrão nas caldeiras 1 e 2. Entretanto, os analisadores de pressão e temperatura registraram valores, pois existe uma recirculação de alcatrão e a posição dos analisadores (PE-1-TAR, TE-1-TAR, PE-2-TAR e TE-2-TAR) na planta antecede o ponto divisor de correntes.

Como mencionado anteriormente, as caldeiras possuem quatro queimadores e os analisadores FE-1-COG, FE-2-COG, FE-1-BFG, FE-2-BFG, FE-1-TAR e FE-2-TAR (Figuras 14 e 15) disponibilizam ao usuário a vazão total do combustível a ser injetada nos queimadores. O mesmo ocorre com os analisadores de temperatura e pressão das caldeiras 1 e 2.

O oxigênio necessário para a reação de combustão é obtido do ar. O ar de combustão, antes de ser alimentado na fornalha, é aquecido no pré-aquecedor. O ar é aquecido com a finalidade de se obter a máxima eficiência térmica. Na corrente de alimentação são instalados *dampers*. Os *dampers* são dispositivos mecânicos de restrição utilizados para controle da vazão de ar. Esses dispositivos são instalados na descarga dos ventiladores. A operação dos *dampers* restringe a quantidade de ar à medida que o *damper* vai restringido a sua passagem (YAMAEV, 2008). Em relação à movimentação do ponto de operação, a variação do percentual de abertura dos *dampers* é uma atuação do sistema de controle. A vazão de ar das caldeiras 1 e 2 (FE-1-ar, FE-2-ar) são medidas em termos percentuais de abertura dos *dampers* e a conversão desse percentual para unidades de vazão não é trivial (Tabelas 6 e 7).

O controle da eficiência da combustão é realizado pelo monitoramento das informações reportadas pelos medidores de concentração de CO e O₂ (CS-1-CO, CS-1-O₂, CS-2-CO e CS-2-O₂), instalados na corrente de saída do economizador (Figuras 14 e 15). A concentração de O₂ é analisada em termos percentuais conforme a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA Nº 436 de 22 de dezembro de 2011.

As medidas das concentrações de CO e O₂ são realizadas neste ponto, pois no pré-aquecedor a ar, existe uma abertura utilizada para a remoção de material sólido. Esta abertura pode influenciar na medida dessas concentrações.

Na Tabela 8 e 9 é possível visualizar os valores operacionais adotados nas caldeiras 3 e 4.

Tabela 8 - Dados operacionais da Caldeira 3

Caldeira 3			
Código	Descrição	Valor	Unidade
FE-3-BFG	Vazão de entrada na caldeira do BFG	174,0	kNm ³ /h
FE-3-COG	Vazão de entrada na caldeira do COG	7,6	kNm ³ /h
FE-3-TAR	Vazão de entrada na caldeira do TAR	7,3	ton/h
PE-3-BFG	Pressão relativa de entrada na caldeira do BFG	118,7	mmH ₂ O
PE-3-COG	Pressão relativa de entrada na caldeira do COG	114,8	mmH ₂ O
PE-3-TAR	Pressão manométrica de entrada na caldeira do TAR	9,3	kgf/cm ² g*
TE-3-COG	Temperatura de entrada na caldeira do COG	46	°C
TE-3-BFG	Temperatura de entrada na caldeira do BFG	37,5	°C
TE-3-TAR	Temperatura de entrada na caldeira do TAR	120	°C
FE-3-ar	Vazão de ar na caldeira	161,7	kNm ³ /h
TE-3-ar	Temperatura de entrada do ar na caldeira	167,4	°C
PE-3-ar	Pressão relativa de entrada do ar na caldeira	206,6	mmH ₂ O
CS-3-CO	Concentração de saída do CO na caldeira	180,2	mg/Nm ³
CS-3-O2	Concentração de saída do O ₂ na caldeira	1,1	%**
TS-3-gases	Temperatura de saída dos gases na caldeira	373,9	°C
PS-3-gases	Pressão relativa de saída dos gases na caldeira	-156,7	mmH ₂ O

*Pressão manométrica unidade de medida da indústria (kgf/cm²g).

**Esta variável será explicada posteriormente.

Fonte: Adaptado da indústria.

Tabela 9 - Dados operacionais da Caldeira 4

Caldeira 4			
Código	Descrição	Valor	Unidade
FE-4-BFG	Vazão de entrada na caldeira do BFG	176,0	kNm ³ /h
FE-4-COG	Vazão de entrada na caldeira do COG	8,4	kNm ³ /h
FE-4-TAR	Vazão de entrada na caldeira do TAR	4,9	ton/h
FE-4-LDG	Vazão de entrada na caldeira do LDG	20,0	kNm ³ /h
PE-4-BFG	Pressão de entrada na caldeira do BFG	112,6	mmH ₂ O
PE-4-COG	Pressão de entrada na caldeira do COG	232,6	mmH ₂ O
PE-4-TAR	Pressão manométrica de entrada na caldeira do TAR	5,2	kgf/cm ² g*
PE-4-LDG	Pressão de entrada na caldeira do LDG	232	mmH ₂ O
TE-4-COG	Temperatura de entrada na caldeira do COG	34,6	°C
TE-4-BFG	Temperatura de entrada na caldeira do BFG	37,5	°C
TE-4-LDG	Temperatura de entrada na caldeira do LDG	63,6	°C
TE-4-TAR	Temperatura de entrada na caldeira do TAR	120,6	°C
FE-4-ar	Vazão de ar na caldeira	178,9	kNm ³ /h
TE-4-ar	Temperatura de entrada do ar na caldeira	177,7	°C
PE-4-ar	Pressão de entrada do ar na caldeira	190,6	mmH ₂ O
CS-4-CO	Concentração de saída do CO na caldeira	70,8	mg/Nm ³
CS-4-O2	Concentração de saída do O ₂ na caldeira	1,6	%**
TS-4-gases	Temperatura de saída dos gases na caldeira	348,7	°C
PS-4-gases	Pressão de saída dos gases na caldeira	-151,7	mmH ₂ O

*Pressão manométrica unidade de medida da indústria (kgf/cm²g).

**Esta variável será explicada posteriormente.

Fonte: Adaptado da indústria.

Esses dados também foram coletados por analisadores instalados na planta industrial. Os pontos de coleta de cada variável com seus respectivos códigos podem ser visualizados nas Figuras 16 e 17.

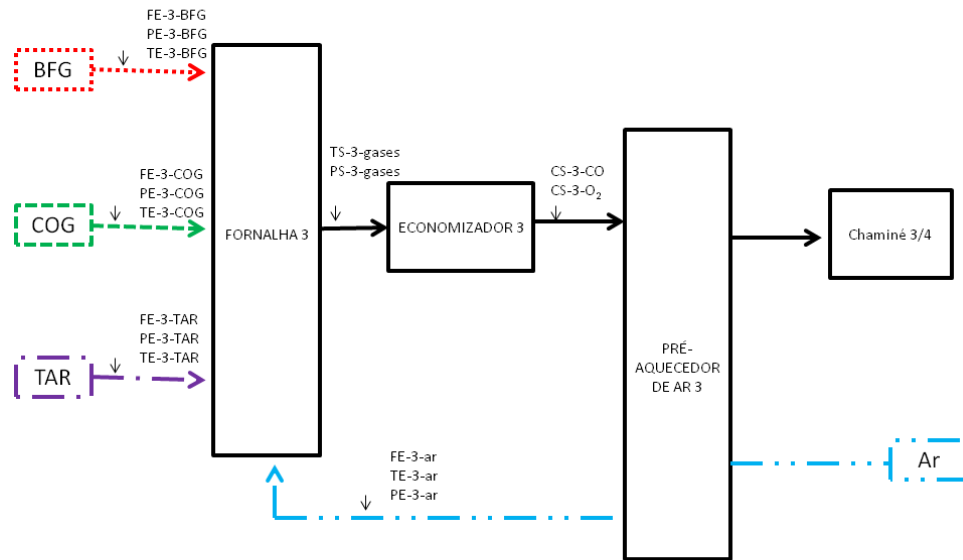


Figura 16 - Esquema dos pontos de coleta dos dados operacionais da caldeira 3
Fonte: Próprio autor.

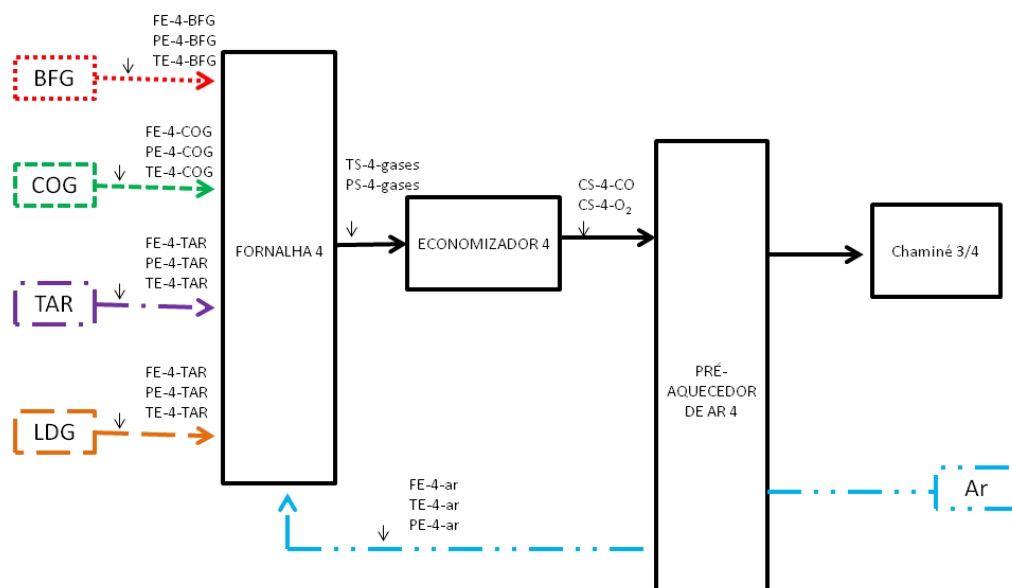


Figura 17 - Esquema dos pontos de coleta dos dados operacionais da caldeira 4
Fonte: Próprio autor.

A caldeira 4 é a única que está preparada para queimar o LDG além do BFG, COG e TAR. O monitoramento da corrente de LDG é realizado de forma similar aos dos outros combustíveis, como descrito na Tabela 9 e na Figura 18 (TE-4-LDG, PE-

4-LDG e FE-4-LDG). Os medidores de vazão de ar das caldeiras 3 e 4 (FE-3-ar e FE-4-ar) não reportam os dados percentuais de abertura dos *dampers*. Os analisadores de vazão de ar dispõem os valores de vazão em unidade de vazão volumétrica.

Os gases de exaustão que saem da chaminé são os gases resultantes da combustão de duas ou mais fornalhas. Na Figura 18 é possível visualizar a estrutura da configuração das duas chaminés que recebem os gases de exaustão das caldeiras 1 e 2 (chaminé 1/2) e 3 e 4 (chaminé 3/4).

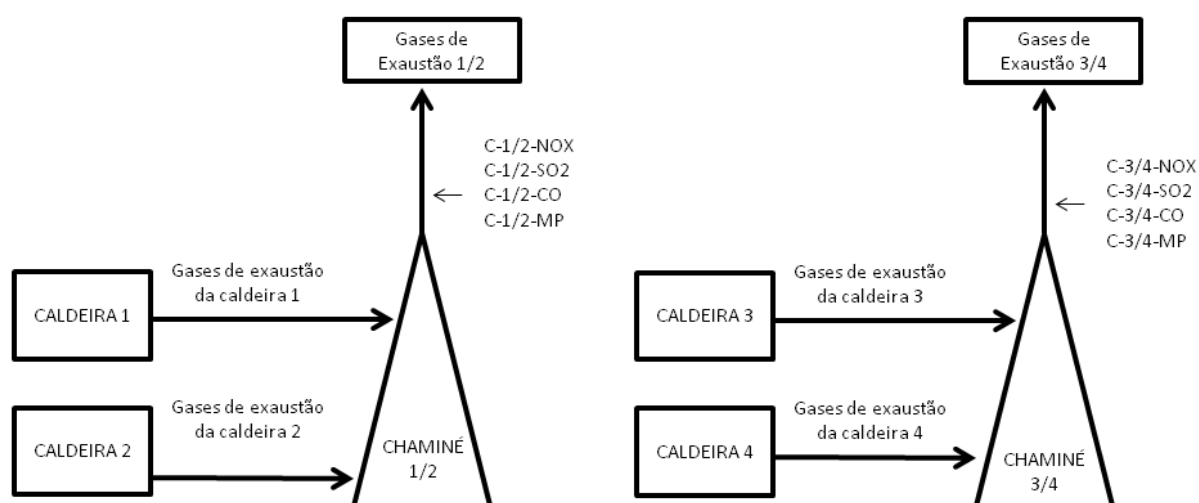


Figura 18 - Configuração das chaminés 1/2 e 3/4
Fonte: Próprio autor.

O acompanhamento da composição dos gases de exaustão no topo das chaminés é realizado por analisadores *on line*. São analisadas as concentrações de particulados, SO₂, CO e NO_x.

A Resolução do CONAMA Nº 436 de 22 de dezembro de 2011 em seu anexo XIII estabelece os limites de emissão para poluentes atmosféricos gerados nas indústrias siderúrgicas integradas e semi-integradas e usinas de pelotização de minério de ferro. Na Tabela 10 é possível visualizar os limites máximos dos quatro poluentes atmosféricos que o CONAMA exige que seja monitorado.

Tabela 10 - Limites de emissão para poluentes atmosféricos e oxigênio gerados nas indústrias siderúrgicas

Unidade de produção	Fonte de emissão pontual	MP* (mg/Nm ³)	SO ₂ (mg/Nm ³)	NO _x (mg/Nm ³)	O ₂ (%)
Central termoeletrica	Caldeira com Queima de Gases Siderúrgicos	50	600	350	5

*Material particulado

Fonte: CONAMA, 2011.

O limite percentual de emissão de O₂ requerido pelo CONAMA é determinado pela Equação (20).

$$CR = \frac{21 - O_R}{21 - O_M} * C_M \quad (20)$$

Sendo,

CR - Concentração do poluente corrigida para a condição estabelecida na Resolução do CONAMA nº 436;

OR - Percentagem de oxigênio de referência, conforme a Resolução do CONAMA nº 436 estabelecida para cada fonte fixa de emissão;

OM - Percentagem de oxigênio medido durante a amostragem;

CM - Concentração do poluente determinada na amostra.

Na Tabela 11 é possível visualizar as concentrações dos gases de exaustão na chaminé 1/2 para as condições de operação das caldeiras 1 e 2 (Tabelas 6 e 7). A Tabela 12 mostra as concentrações dos gases de exaustão na chaminé 3/4 para as condições de operação das caldeiras 3 e 4 (Tabelas 8 e 9).

Tabela 11 - Concentração dos gases da chaminé 1/2

Chaminé da caldeira 1 e 2			
Código	Descrição	Valor	Unidade
C-1/2-NOX	Concentração na saída do NO _x da chaminé 1/2	34,8	mg/Nm ³
C-1/2-SO2	Concentração na saída do SO ₂ da chaminé 1/2	134,9	mg/Nm ³
C-1/2-CO	Concentração na saída do CO da chaminé 1/2	149,8	mg/Nm ³
C-1/2-MP	Concentração na saída do MP da chaminé 1/2	18,5	mg/Nm ³

Fonte: Adaptado da indústria.

Tabela 12 - Concentração dos gases da chaminé 3/4

Chaminé da caldeira 3 e 4			
Código	Descrição	Valor	Unidade
C-3/4-NOX	Concentração na saída do NO _x da chaminé 3/4	36	mg/Nm ³
C-3/4-SO ₂	Concentração na saída do SO ₂ da chaminé 3/4	82	mg/Nm ³
C-3/4-CO	Concentração na saída do CO da chaminé 3/4	251,0	mg/Nm ³
C-3/4-MP	Concentração na saída do MP da chaminé 3/4	12,7	mg/Nm ³

Fonte: Adaptado da indústria.

O limite de emissão de CO não é estabelecido pela Resolução do CONAMA Nº 436 de 22 de dezembro de 2011, mas é uma prática realizada na indústria, pois, com esta análise é possível avaliar a eficiência da combustão.

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) representam a soma da emissão do dióxido de nitrogênio (NO₂) e monóxido de nitrogênio (NO). Entretanto com o resultado desta análise não se mostra trivial avaliar o desempenho de cada caldeira isoladamente. Portanto é uma prática comum instalar analisadores *on line* nas correntes de saída dos economizadores, como mencionado anteriormente. Dispondo desta informação é possível avaliar melhor a combustão, pois quando a vazão de ar é insuficiente resulta numa combustão incompleta dos hidrocarbonetos. Neste caso, os analisadores indicam baixas concentrações de O₂ (próximas de zero) e consideráveis concentrações de CO. A combustão incompleta é altamente indesejável do ponto de vista energético, ambiental e de segurança, pois produz produtos nocivos ao meio ambiente, como CO, NO_x e SO₂.

Usualmente, segundo especialistas da área, as fornalhas operam com temperaturas internas próximas a 1000 K e pressão em torno de 1 atm. Todavia, o conhecimento do valor exato da temperatura de trabalho de uma fornalha não se mostra trivial, uma vez que a instalação de sensores nesta parte do equipamento nem sempre é viável.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO DAS SIMULAÇÕES

Os resultados e discussão das simulações contemplarão os resultados da validação da metodologia, os obtidos da análise da influência da variação do excesso de ar na emissão dos gases de exaustão, a determinação da temperatura

adiabática de chama do processo e a análise da influência da variação da temperatura na emissão dos gases.

5.2.1 Validação dos resultados

Analisando-se dados coletados na indústria, verificou-se que para a validação dos resultados obtidos não seria possível simular as condições operacionais das caldeiras 1, 2, 3 e 4 separadamente. Isto porque, como mencionado anteriormente, os gases de exaustão das caldeiras 1 e 2 são somados (misturados) e direcionados apenas a uma chaminé (chaminé 1/2). O mesmo procedimento é adotado para as caldeiras 3 e 4 e neste caso, a saída dos gases de exaustão se dá na chaminé 3/4.

Assim, a estratégia adotada para a validação do modelo foi realizar a simulação das caldeiras 2 a 2, como se fosse um único equipamento. Para isto são consideradas 2 caldeiras fictícias: a caldeira 1/2 e a caldeira 3/4. Ou ainda, a caldeira 1/2 irá operar com a soma das vazões de alimentação das caldeiras 1 e 2 e a caldeira 3/4 irá operar com a soma das vazões de alimentação das caldeiras 3 e 4 (Tabela 13). Considerou-se que a pressão no interior das caldeiras é fixa e igual a 1 atm e que os sistemas operam com temperatura igual a 1000 K (Tabela 13).

Tabela 13 - Dados operacionais das caldeiras 1/2 e 3/4

Descrição	Caldeira 1/2	Caldeira 3/4	Unidade
Vazão de entrada na caldeira do BFG	355,7	350,0	kNm ³ /h
Vazão de entrada na caldeira do COG	13,4	16,0	kNm ³ /h
Vazão de entrada na caldeira do LDG	-	20,0	kNm ³ /h
Vazão de entrada na caldeira do TAR	0	12,2	ton/h
Pressão	1	1	Atm
Temperatura	1000	1000	K

Fonte: Próprio autor.

O oxigênio necessário para a queima do combustível é fornecido pelo ar. A vazão de ar teórico pode ser calculada por um balanço mássico dos componentes envolvidos (principalmente considerando-se a vazão de alimentação de combustível). Este cálculo foi previamente realizado neste estudo, assumindo combustão completa.

Como os valores adotados para as condições operacionais neste trabalho refletem valores reais usualmente verificados em uma indústria siderúrgica brasileira, foi considerado um excesso de ar igual a 12%, prática usualmente aplicada na

indústria analisada. Na Tabela 14 é apresentada a composição do meio reacional obtida quando o problema de otimização apresentado pelas equações (11), (12) e (13) é solucionado para as caldeiras 1/2 e 3/4. Os resultados obtidos foram arredondados em dois algarismos significativos.

Tabela 14 - Composição calculada para o meio reacional das caldeiras 1/2 e 3/4 quando é considerado um excesso de ar igual a 12%

Espécie química	Caldeira 1/2		Caldeira 3/4	
	Vazão do gás de exaustão (%)	Vazão do gás de exaustão (mol/h)	Vazão do gás de exaustão (%)	Vazão do gás de exaustão (mol/h)
CO ₂ (g)	15,28	7397163,56	15,81	8005670,41
CO(g)	0,00	580,60	0,00	46,82
H ₂ O(g)	20,41	9879552,68	19,59	9922716,92
H ₂ S(g)	0,00	1,15	0,00	3,57
SO ₂ (g)	0,00	808,41	0,56	285754,29
CH ₄ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₂ H ₂ (g)	0,00	0,00	0,00	0,04
C ₂ H ₄ (g)	0,00	0,00	0,00	0,01
C ₂ H ₆ (g)	0,00	0,00	0,00	0,02
C ₃ H ₈ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₆ H ₆ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00
C(s)	0,00	0,01	0,00	0,54
H ₂ (g)	0,00	0,88	0,00	4,52
O ₂ (g)	1,38	669861,36	1,68	851567,51
N ₂ (g)	62,03	30027543,18	62,08	31440458,29
S(s)	0,00	0,00	0,00	0,00
SO ₃ (g)	0,89	428742,85	0,27	137024,25
NO(g)	0,00	145,42	0,00	465,05
NO ₂ (g)	0,00	217,65	0,00	30,36

Fonte: Próprio autor.

A análise da Tabela 14 indica que a adoção de diferentes alimentações (mix) de combustível não afetou significativamente a concentração das principais espécies químicas presentes no meio reacional das caldeiras 1/2 e 3/4. Ou ainda, para as duas caldeiras simuladas os principais componentes dos gases de exaustão das duas caldeiras são N₂ (cerca de 62%), H₂O (cerca de 20%), e CO₂ (cerca de 15%) (Tabela 14).

A emissão de compostos de enxofre nos gases de exaustão apresentou uma diferença entre as caldeiras analisadas. Para a caldeira 1/2, o enxofre alimentado se apresenta na corrente de exaustão principalmente na forma de SO₃. Já para a

caldeira 3/4, na corrente de exaustão o enxofre se apresenta principalmente como SO_2 e SO_3 . Como reportado na Tabela 13, somente a alimentação da caldeira 3/4 possui alcatrão (TAR). Assim, como tal composto é mais rico que os demais em S (Tabela 2), esta mencionada diferença pode ser atribuída principalmente à presença deste subproduto na alimentação da caldeira 3/4.

Nas Tabelas 15 e 16 é possível visualizar os limites máximos de emissão dos quatro poluentes atmosféricos controlados pelo CONAMA (Tabela 10), as emissões destes mesmos poluentes reportados pela indústria e os valores obtidos na simulação para as caldeiras 1/2 e 3/4.

O desempenho da metodologia adotada neste trabalho para estas condições de operação foi avaliado através verificação dos erros relativos da simulação das emissões utilizando a Equação 21.

$$ER = \frac{|E_{\text{simul}} - E_{\text{ind}}|}{E_{\text{ind}}} \quad (21)$$

Sendo,

ER - Erro relativo;

E_{simul} - Emissão simulada;

E_{ind} - Emissão fornecida pela indústria.

Tabela 15 - Resultado das emissão para poluentes atmosféricos e oxigênio gerados na caldeira 1/2

Poluentes atmosféricos	MP* (mg/Nm³)	SO₂ (mg/Nm³)	NO_x (mg/Nm³)	O₂ (%)
Limites de emissão impostos pelo CONAMA	60	600	350	5
Emissão fornecida pela indústria	18,5	134,9	34,8	1,3/1,6**
Emissão simulada	0,00028	140,17	38,94	1,12
Erro relativo (ER)	0,99	0,04	0,12	0,14/0,30

*Material particulado.

** Dados reportados das caldeiras 1 e 2, respectivamente (Tabelas 6 e 7).

Fonte: Próprio autor

Tabela 16 - Resultado das emissão para poluentes atmosféricos e oxigênio gerados na caldeira 3/4

Poluentes atmosféricos	MP* (mg/Nm³)	SO₂ (mg/Nm³)	NO_x (mg/Nm³)	O₂ (%)
Limites de emissão impostos pelo CONAMA	60	600	350	5
Emissão fornecida pela indústria	12,7	82,00	36,0	1,1/1,6**
Emissão simulada	0,02	>600	39,76	1,14
Erro relativo (ER)	0,99	-	0,10	0,04/0,29

*Material particulado.

** Dados reportados das caldeiras 3 e 4, respectivamente (Tabelas 8 e 9).

Fonte: Próprio autor.

A porcentagem de O₂ simulada da caldeira 1/2 foi validada com os dados industriais das porcentagens de O₂ fornecidas pelas caldeiras 1 e 2 (Tabelas 6 e 7) , e a porcentagem de O₂ simulada da caldeira 3/4 foi validada com os dados industriais das porcentagens de O₂ fornecida pelas caldeiras 3 e 4 (Tabelas 8 e 9). Tal estratégia se justifica uma vez que, como mencionado anteriormente, os percentuais de O₂ não são aferidos nas chaminés e sim no interior de cada caldeira (Figuras 14, 15, 16 e 17).

Nota-se que o percentual de O₂ e a concentração de NO_x simulados para as duas caldeiras mantiveram-se dentro do limite de emissão estabelecido pelo CONAMA e verificou-se uma concordância entre os valores simulados e os valores reportados pela planta industrial. Portanto esta metodologia se mostrou eficiente na validação da vazão de saída do O₂ e do NO_x, apresentando erros relativos de 0,14/0,3 e 0,12 para a caldeira 1/2 e 0,04/0,29 e 0,10 para a caldeira 3/4 respectivamente.

A concentração do MP do CONAMA considera a concentração de todo e qualquer material sólido ou líquido que esteja inserido na mistura gasosa. Nos resultados das simulações das caldeiras 1/2 e 3/4, verificou-se que a concentração de material particulado manteve-se bem inferior à emissão reportada pela indústria e ao limite máximo imposto pelo CONAMA. Ressalta-se neste ponto, que na simulação o MP é composto pelo carbono e enxofre ambos no estado sólido.

A concentração de SO₂ simulada para caldeira 1/2 manteve-se dentro do limite de emissão estabelecido pelo CONAMA e verificou-se uma concordância entre o valor simulado e o valor reportado pela planta industrial, apresentando um erro relativo de 0,04. A concentração de SO₂ simulada para caldeira 3/4, considerando-se o equilíbrio químico, foi superior ao limite imposto pelo CONAMA e a emissão medida na indústria. De acordo com a simulação, no equilíbrio químico, um elevado

percentual do H_2S é convertido em SO_x para a condição operacional adotada neste caso.

Sabe-se que na indústria siderúrgica, percentuais significativos de enxofre sólido são gerados. Entretanto, a metodologia adotada para a simulação não foi capaz de prever a geração significativa de enxofre sólido. Acredita-se que tal fato se explica na adoção da consideração mistura ideal para o sistema e na consideração de uma temperatura uniforme para toda a fornalha. Ou ainda, como a minimização da energia de Gibbs não considera influências da fluidodinâmica e da variação do perfil de temperatura dentro da fornalha, a geração de enxofre sólido não foi possível de ser predita.

5.2.2 Simulação da variação do excesso de ar

Para que ocorra uma combustão eficiente, no mínimo uma quantidade de ar estequiométrica, conhecida como ar teórico, necessita ser inserida no sistema. Ou ainda, a quantidade de ar estequiométrico garante que seja alimentada a quantidade exata de oxigênio necessária para a completa combustão. Qualquer quantidade de ar alimentada acima deste valor é denominada de excesso de ar. O excesso de ar é praticado na indústria em uma tentativa de garantir a combustão completa. Tal prática é tradicionalmente adotada na operação de sistemas reais e o valor praticado varia de fábrica para fábrica. Todavia, esta alimentação adicional de ar pode provocar um abaixamento na temperatura dos gases resultantes da combustão, o que pode comprometer a eficiência energética do sistema.

Novas simulações foram realizadas para avaliar a robustez da metodologia, considerando-se os dados de operação da Tabela 13 (Caldeira 3/4), mas variando os valores para o excesso de ar, ou seja, diferentes vazões de ar (Figuras 19 e 20) para a caldeira 3/4.

Na Figura 19 (a) é possível visualizar o momento em que é inserido no sistema excesso de ar (valores de excesso de ar maiores que zero). Isto porque quando vazões de ar menores que o oxigênio teórico são adicionadas no sistema, todo o oxigênio é consumido nas reações apresentando assim, valores insignificantes (iguais a zero) na composição dos gases de exaustão.

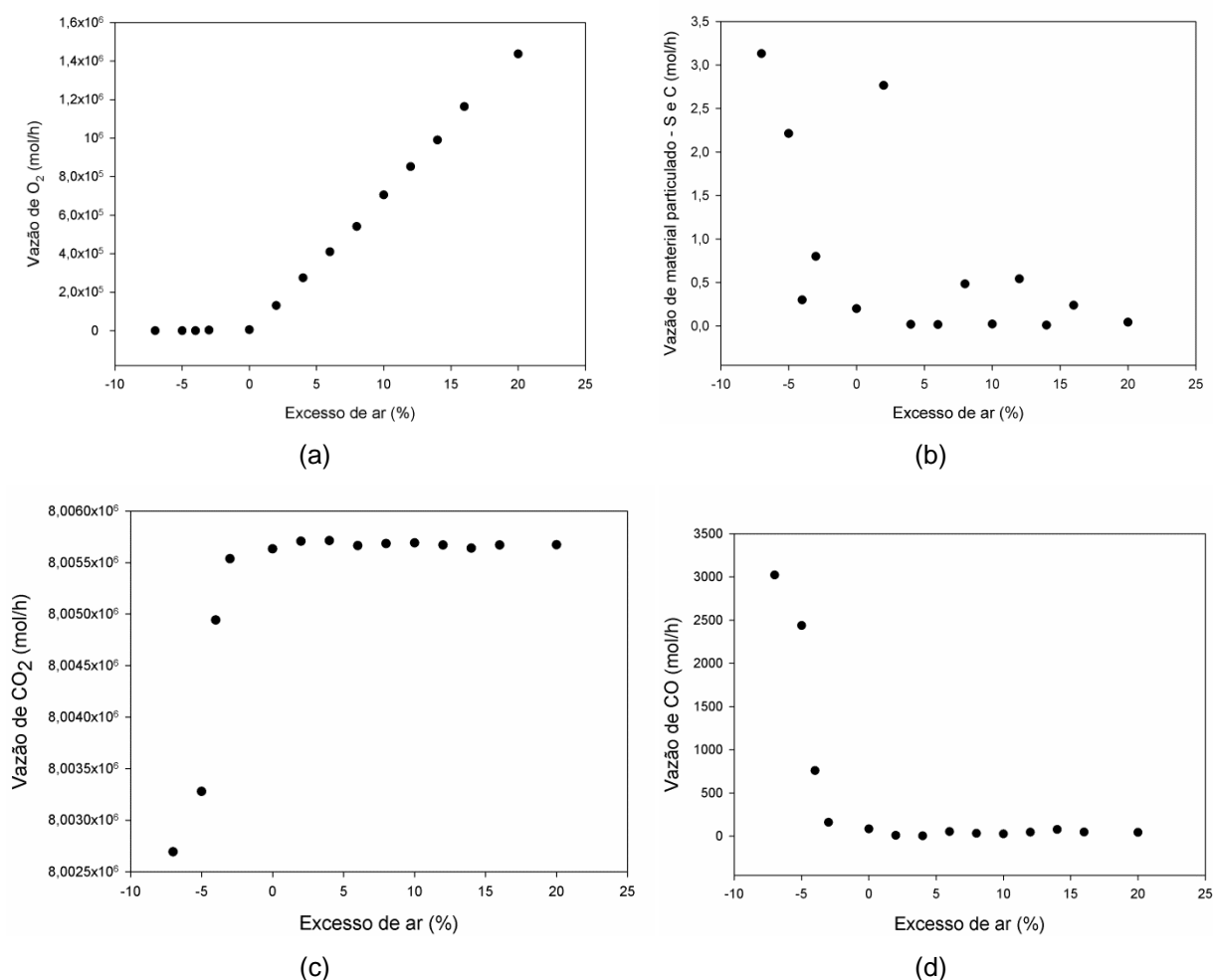


Figura 19 - Excesso de ar e vazão de O_2 (a) S e C (b) CO_2 (c) e CO (d) nos gases de exaustão da caldeira 3/4 a $T=1000$ K

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 19 (b) é possível visualizar a formação do enxofre (S) e carbono (C) ambos na fase sólida. Estes sólidos quando somados formam o material particulado (MP) emitido. A emissão de ambos componentes apresentam ordem de grandeza desprezível, o que indica a baixa geração desses compostos quando comparada com a vazão total do sistema.

A Figura 19 (c) descreve o comportamento da vazão de CO_2 com o aumento da vazão de ar. Nota-se que, até o instante em que não há excesso de ar no sistema (Excesso de ar < 0), a vazão de CO_2 aumenta, pois os hidrocarbonetos do sistema reagem com o O_2 formando CO_2 . Quando a vazão de ar é alimentada em excesso no sistema, verifica-se que não ocorre variação significativa de CO_2 , pois a combustão dos hidrocarbonetos se completou.

O CO emitido pela combustão incompleta, não somente contribui para a poluição atmosférica, como também representa uma perda de energia do processo. Na presença de excesso de ar, a concentração de CO é baixa. Na Figura 19 (d) nota-se que para baixas vazões de ar (Excesso de ar < 0) ocorre a geração de CO.

Na Figura 20 (a) observa-se o crescimento linear da vazão de N_2 com a alimentação de ar. Somente o gás de aciaria possui N_2 , mas em pequenas concentrações. Grande parte do N_2 alimentado no sistema é oriundo da vazão de ar e uma pequena parcela reage formando o NO_x . Ou ainda, a concentração dos gases NO_x nos gases de exaustão é muito menor do que a concentração de N_2 , como evidenciado na Figura 20 (b). Normalmente, os gases NO_x oriundos dos processos de combustão apresentam valores elevados de NO_2 em comparação com os baixos valores NO (RANGEL e BÜCHLER, 2005). As emissões de NO_x contribuem para desencadear vários processos atmosféricos que degradam o meio ambiente, como a deposição ácida, formação de ozônio no nível do solo e o aumento da concentração de gases do efeito estufa (HAHN, ENDISCH, *et al.*, 2014).

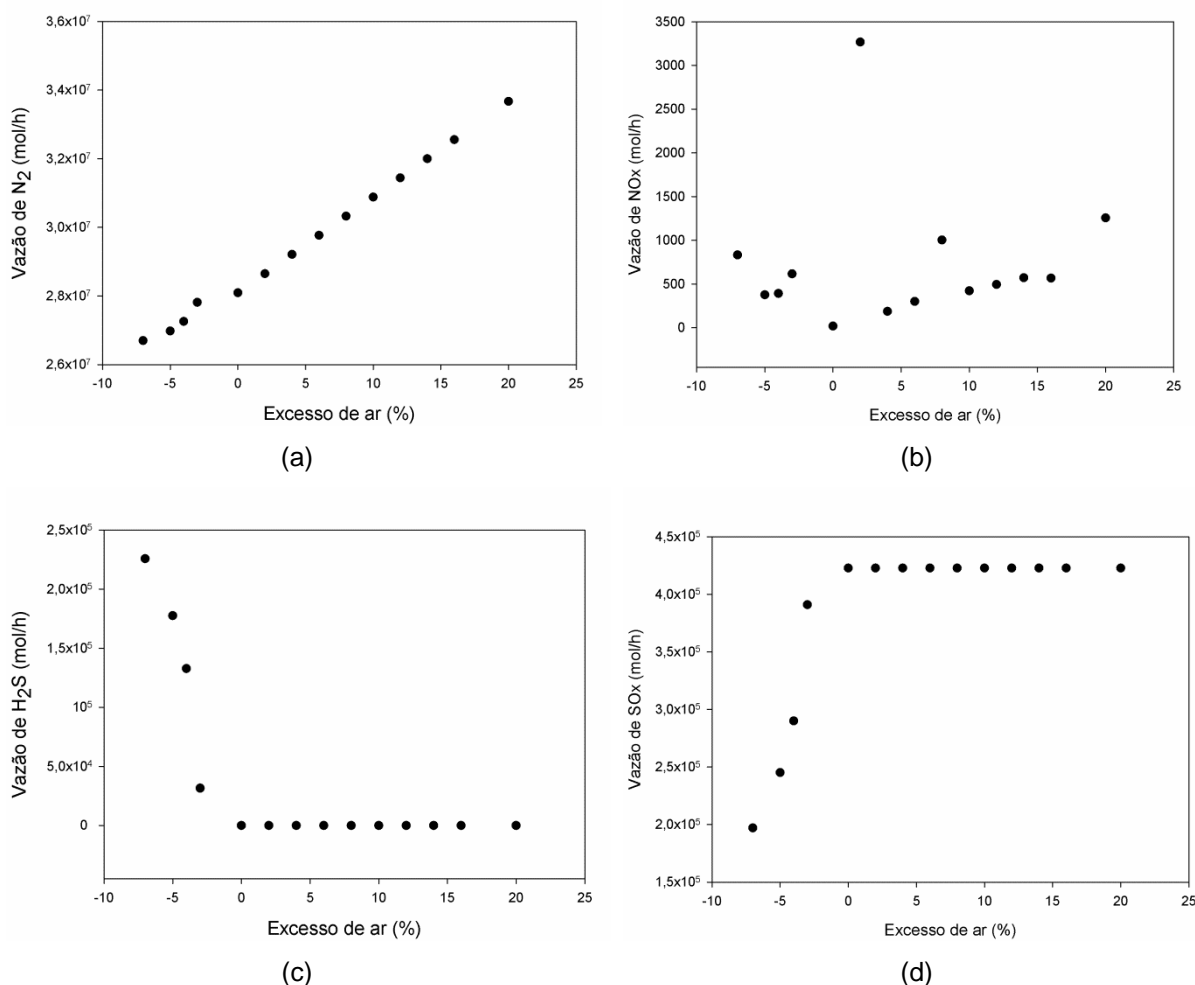
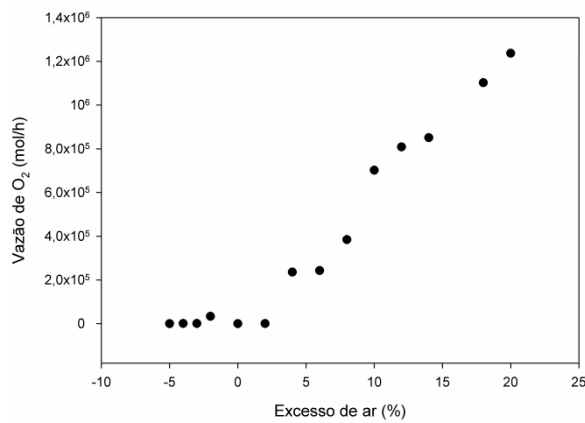


Figura 20 - Excesso de ar e vazão de N_2 (a) NO_x (b) H_2S (c) e SO_x (d) nos gases de exaustão da caldeira 3/4 a $T=1000$ K

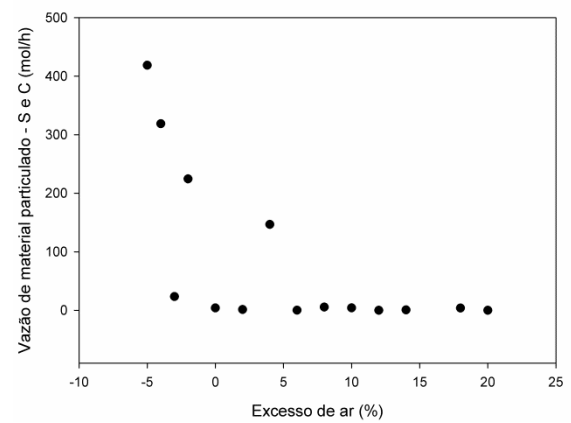
Fonte: Próprio autor.

A queima do H_2S libera quantidades de óxidos de enxofre (SO_x) para a atmosfera, causando dessa forma poluição ambiental. SO_x é o termo geral que designa a soma do dióxido de enxofre (SO_2) e do trióxido de enxofre (SO_3). A oxidação do H_2S com O_2 varia de acordo com a quantidade de ar inserida no processo. A admissão de ar no sistema pode garantir a máximo consumo do H_2S . A Figura 20 (c) representa o consumo do H_2S , quando o sistema é alimentado com excesso de ar e a Figura 20 (d) representa a produção do SO_x .

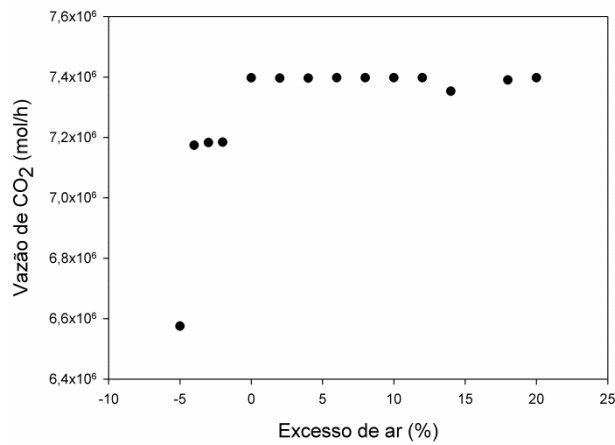
As Figuras 21 e 22 reportam os comportamentos das variáveis de processo na caldeira 1/2. Para estas simulações considerando-se os dados de operação da Tabela 13 (Caldeira 1/2), quando diferentes valores de excesso de ar são considerados. Observa-se que os resultados obtidos são similares àqueles obtidos para caldeira 3/4 (Figuras 19 e 20).



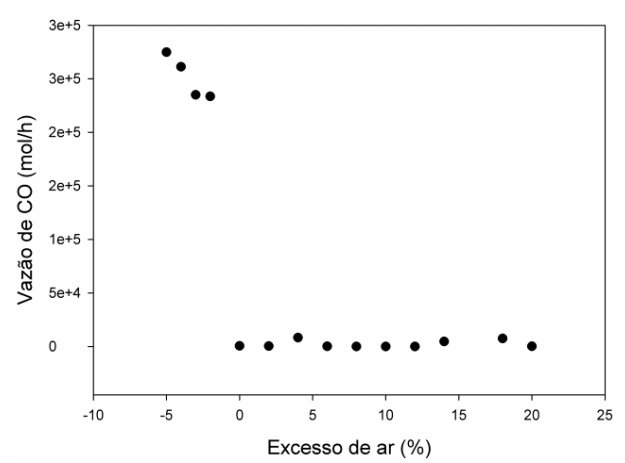
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 21 - Excesso de ar e vazão de O₂ (a) S e C (b) CO₂ (c) e CO (d) nos gases de exaustão da caldeira 1/2 a T=1000 K
 Fonte: Próprio autor.

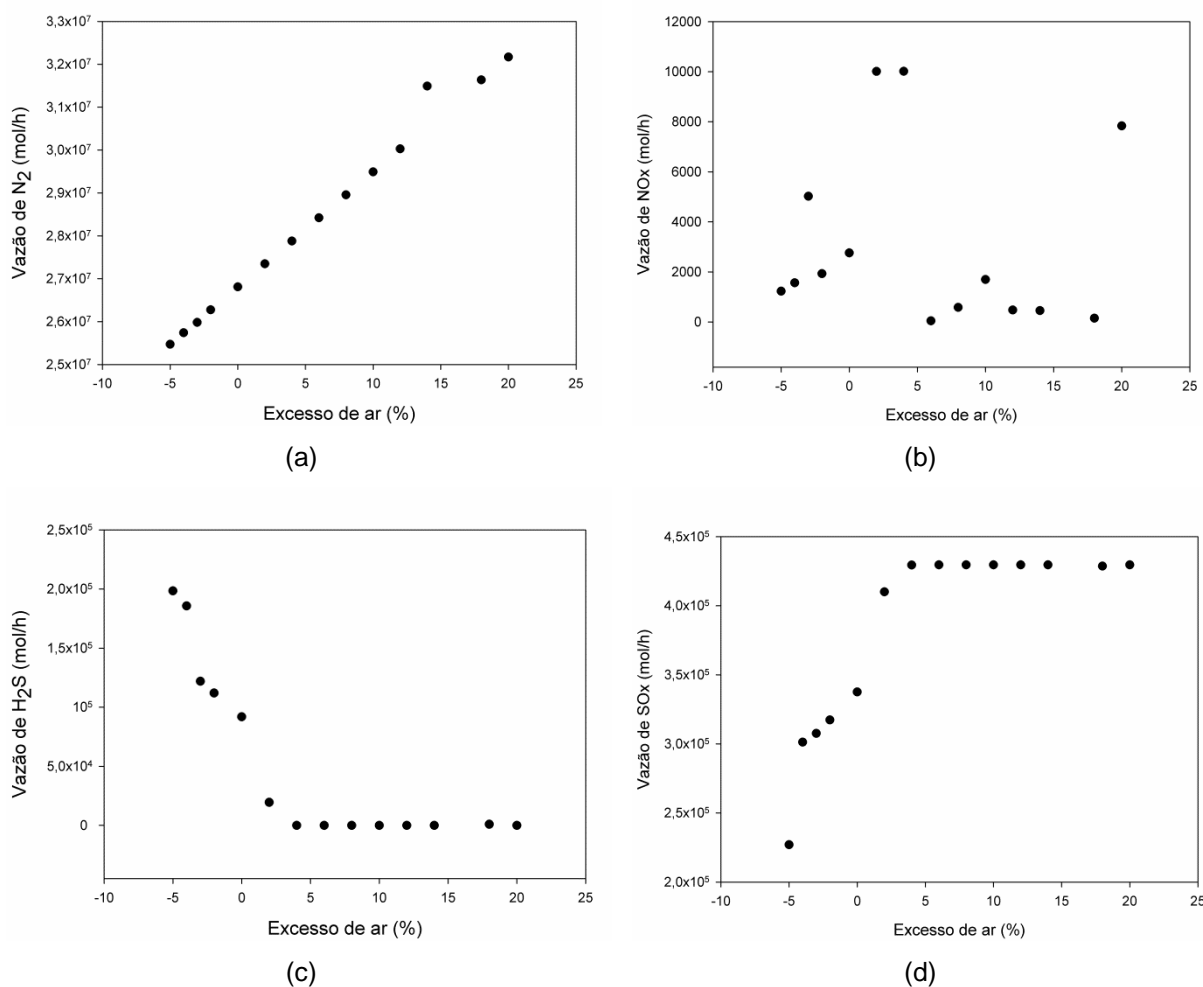


Figura 22 - Excesso de ar e vazão de N_2 (a) NO_x (b) H_2S (c) e SO_x (d) nos gases de exaustão da caldeira 1/2 a $T=1000$ K

Fonte: Próprio autor.

5.2.3 Temperatura adiabática de chama

A temperatura adiabática de chama (T_{ad}) informa o limite superior a ser atingido pela temperatura no interior da fornalha, conforme mencionado anteriormente.

Na Figura 23 é possível visualizar graficamente os valores simulados para T_{ad} considerando as 11 análises distintas de combustível (Tabela 5) e a adoção da quantidade estequiométrica de ar (ausência de excesso de ar).

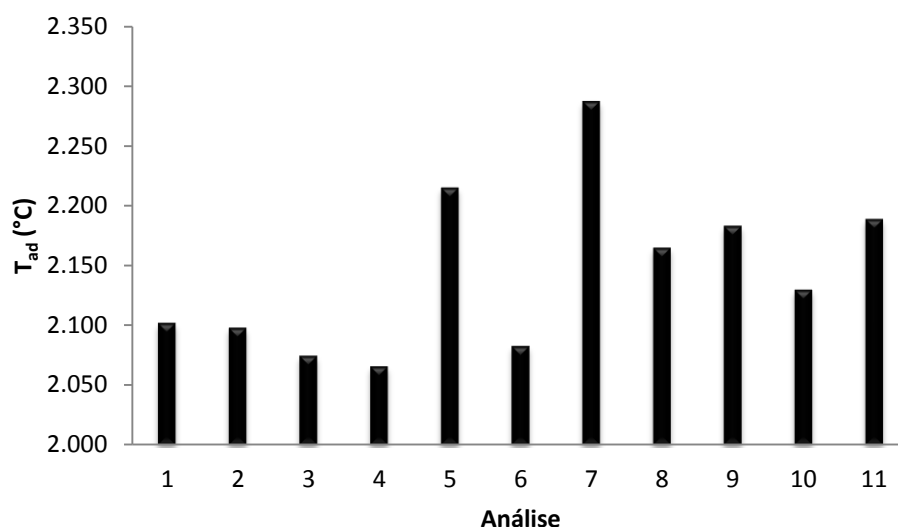


Figura 23 - Valores simulados para T_{ad} quando diferentes alimentações de combustível são empregadas

Fonte: Próprio autor.

Nas análises 1, 2 e 3 (Tabela 5) foram utilizadas porcentagens da vazão molar de alimentações aplicadas na indústria. Percebe-se que, para tais condições, foram encontrados os menores valores de T_{ad} (Figura 23).

Nas simulações para as análises 4, 5, 6 e 7 (Tabela 5) foram utilizadas na alimentação do processo 100% de cada combustível. Nota-se que, de acordo com as simulações realizadas, quanto maior o PCI (Tabela 4), maior é a T_{ad} . Tal resultado já era esperado, pois o PCI quantifica a energia liberada na forma de calor na oxidação completa do material (LIANG e JINGQI, 2015).

As análises 8, 9, 10 e 11 (Tabela 5) são sugestões adicionais para o mix de combustíveis. Percebe-se que as combinações percentuais destas novas configurações de operação fornecem valores bem distintos de T_{ad} e superiores aos valores obtidos para as condições de operação usualmente adotadas (análises 1, 2 e 3; Tabela 5).

Assim, os valores de T_{ad} estimados indicam que a utilização de condições operacionais distintas na alimentação do combustível (composição, vazões e temperaturas) pode afetar significativamente o valor deste parâmetro.

Na Figura 24 constam os resultados das simulações dos valores da temperatura adiabática de chama para as 11 análises (Tabela 5), quando são considerados valores distintos para o excesso de ar.

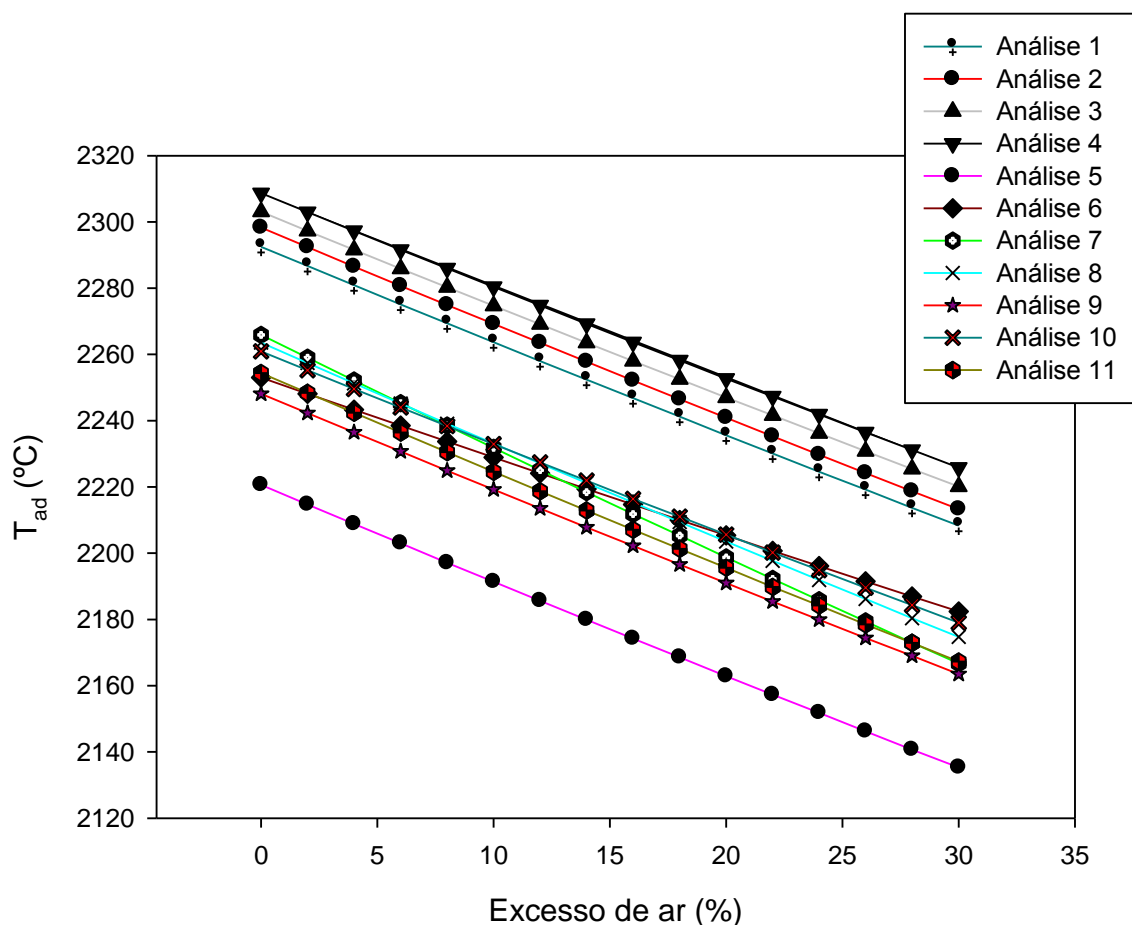


Figura 24 - Gráfico da T_{ad} do processo quando diferentes porcentagens de excesso de ar são inseridos na fornalha
 Fonte: Próprio autor.

Os valores simulados para T_{ad} (Figura 24) decrescem com o acréscimo do excesso de ar. Tal resultado é esperado uma vez que o aumento da massa contida no sistema diminui a eficiência energética do processo. Todavia, vale ressaltar neste ponto que o excesso de ar é um fator determinante da eficiência da combustão. Um grande excesso de ar é indesejável para o processo, mas, por outro lado, uma carência de O_2 no meio reacional pode resultar em uma combustão incompleta (GUNGOR, 2009). Neste trabalho, como é assumida a mistura perfeita das espécies no interior da fornalha, o efeito do escoamento do ar na conversão de reagentes em produtos não é analisado. Assim, sabe-se na prática que, embora o excesso de ar prejudique a eficiência energética do processo, é inviável operar uma fornalha adotando-se alimentação estequiométrica de ar.

5.2.4 Simulação da variação da temperatura de operação

A temperatura de operação da caldeira é uma variável importante na rotina diária da planta uma vez que tal parâmetro afeta diretamente a eficiência energética do processo. Nas Figuras 25 e 26 é possível visualizar os efeitos simulados da variação da temperatura da fornalha na composição dos gases de exaustão.

As simulações foram realizadas para as condições operacionais da caldeira 3/4 (Tabela 13) com ar estequiométrico, temperatura variando de 600 K até 2363 K. Destaca-se neste ponto que o limite máximo analisado (2363 K) é a temperatura adiabática de chama calculada pela metodologia descrita no item 4.2 e utilizando como condições operacionais, os dados da Tabela 13 referentes a caldeira 3/4.

Na Figura 25 (a) é possível verificar a variação da emissão de O_2 com a temperatura. Percebe-se que a variação na emissão de O_2 até 1200 K não atingiu valores significativos. Entretanto com aumentos de temperatura superiores a 1200 K há um aumento significativo de O_2 . O MP (Figura 25 (b)) não demonstrou variações significativas com o aumento da temperatura.

De acordo com os resultados simulados, a emissão de CO é diretamente proporcional à temperatura. Assim, quanto menor a temperatura, menor a emissão de CO (Figura 25 (c)). O efeito inverso ocorre com a emissão de CO_2 (Figura 25 (d)). WARNATZ, MAAS e DIBBLE (2006) obtiveram este mesmo efeito na combustão do acetileno.

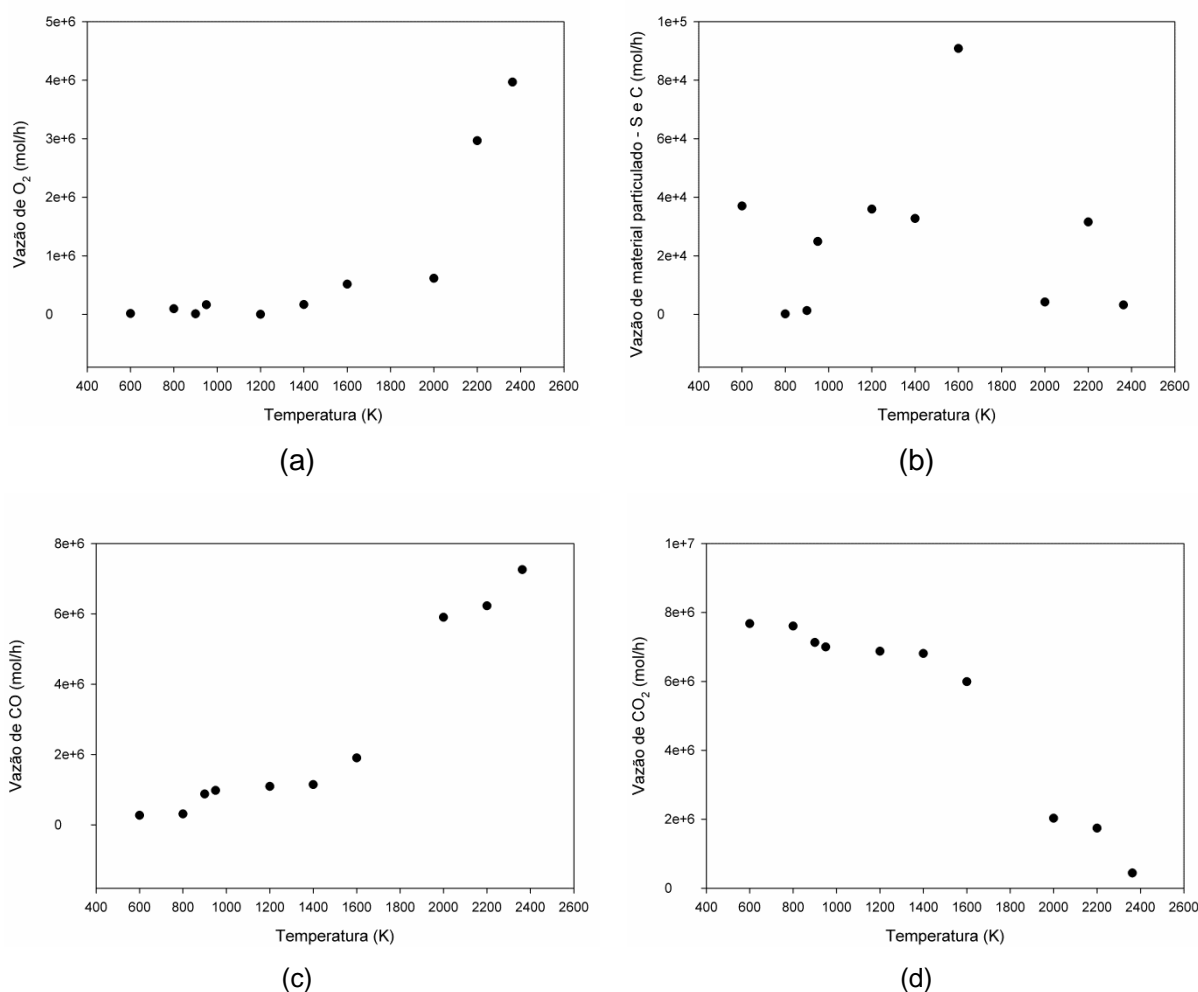


Figura 25 - Variação da temperatura e vazão de O_2 (a) S e C (b) CO_2 (c) e CO (d) nos gases de exaustão da caldeira 3/4

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 26 (a) observa-se a emissão de NO_x em função da temperatura. Percebe-se que o seu comportamento é similar quando comparado ao comportamento do CO (Figura 25 (c)). Assim, os resultados obtidos indicam que a emissão de NO_x é diretamente proporcional à temperatura. D'AMBROSIO e FERRARI (2015) e HU, KOBAYASHI e HASATANI (2001) obtiveram redução nas emissões do NO_x com a redução da temperatura de combustão do diesel e carvão respectivamente. Segundo EL-MAHALLAWY e HABIK (2002), os NO_x são produzidos durante a combustão a partir do nitrogênio do ar ou do nitrogênio do combustível. A formação de NO_x durante a combustão é influenciada pela temperatura (Figura 26 (a)) e o teor de O_2 e N_2 , portanto, os resultados reportam que a emissão de NO_x pode ser controlada pelo excesso de ar e pela temperatura.

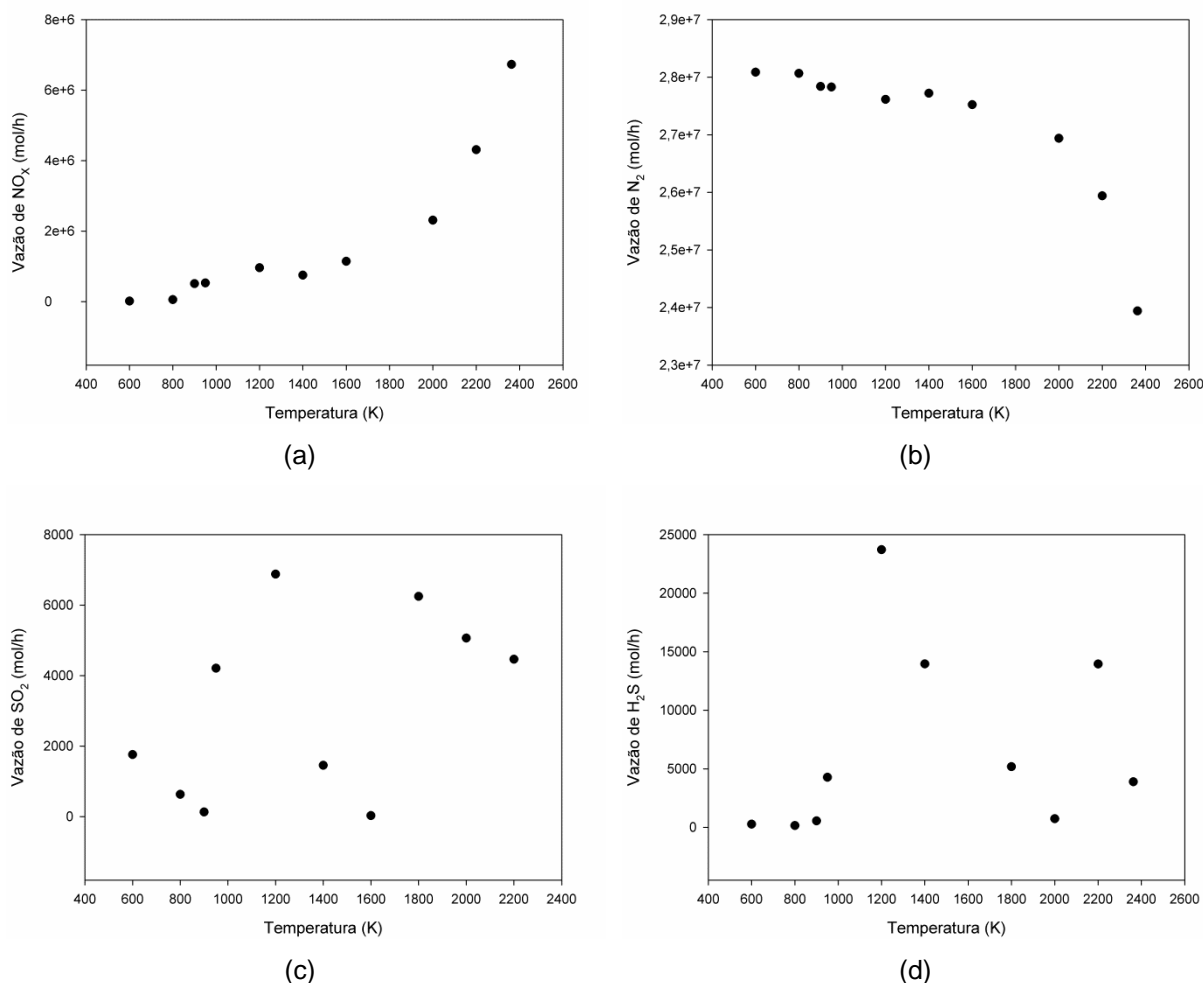


Figura 26 - Variação da temperatura e vazão de NO_x (a) N₂ (b) SO₂ (c) e H₂S (d) nos gases de exaustão da caldeira 3/4

Fonte: Próprio autor.

Com relação às emissões de SO₂ apresentadas na Figura 26 (c), pode-se observar que a temperatura praticamente não influencia nas emissões deste poluente. As variações na vazão de SO₂ variaram entre 0 a 8000 mol/h valores sem expressividade quando comparados a vazão total do gás de exaustão. FRANCISCO (2012) também observou que na combustão do bagaço, do carvão, do eucalipto e do óleo combustível, as emissões de SO₂ não foram influenciadas pela variação da temperatura. A emissão de SO₂ é função do teor de enxofre presente no combustível, uma vez que, quanto maior o teor de enxofre presente no combustível maior será a emissão deste poluente. Novamente o aumento da temperatura não influenciou significativamente nas emissões de H₂S (Figura 26 (d)).

As Figuras 27 e 28 reportam os comportamentos das variáveis de processo na caldeira 1/2, quando diferentes valores de temperatura da fornalha são

considerados. Observa-se que os resultados obtidos são similares àqueles obtidos para caldeira 3/4 (Figuras 25 e 26). As simulações foram realizadas para as condições operacionais de ar estequiométrico e temperatura variando de 600 K até 2347 K. Destaca-se neste ponto que o limite máximo analisado (2347 K) é a temperatura adiabática de chama calculada pela metodologia descrita no item 4.2 e utilizando como condições operacionais, os dados da Tabela 13 referentes a caldeira 1/2.

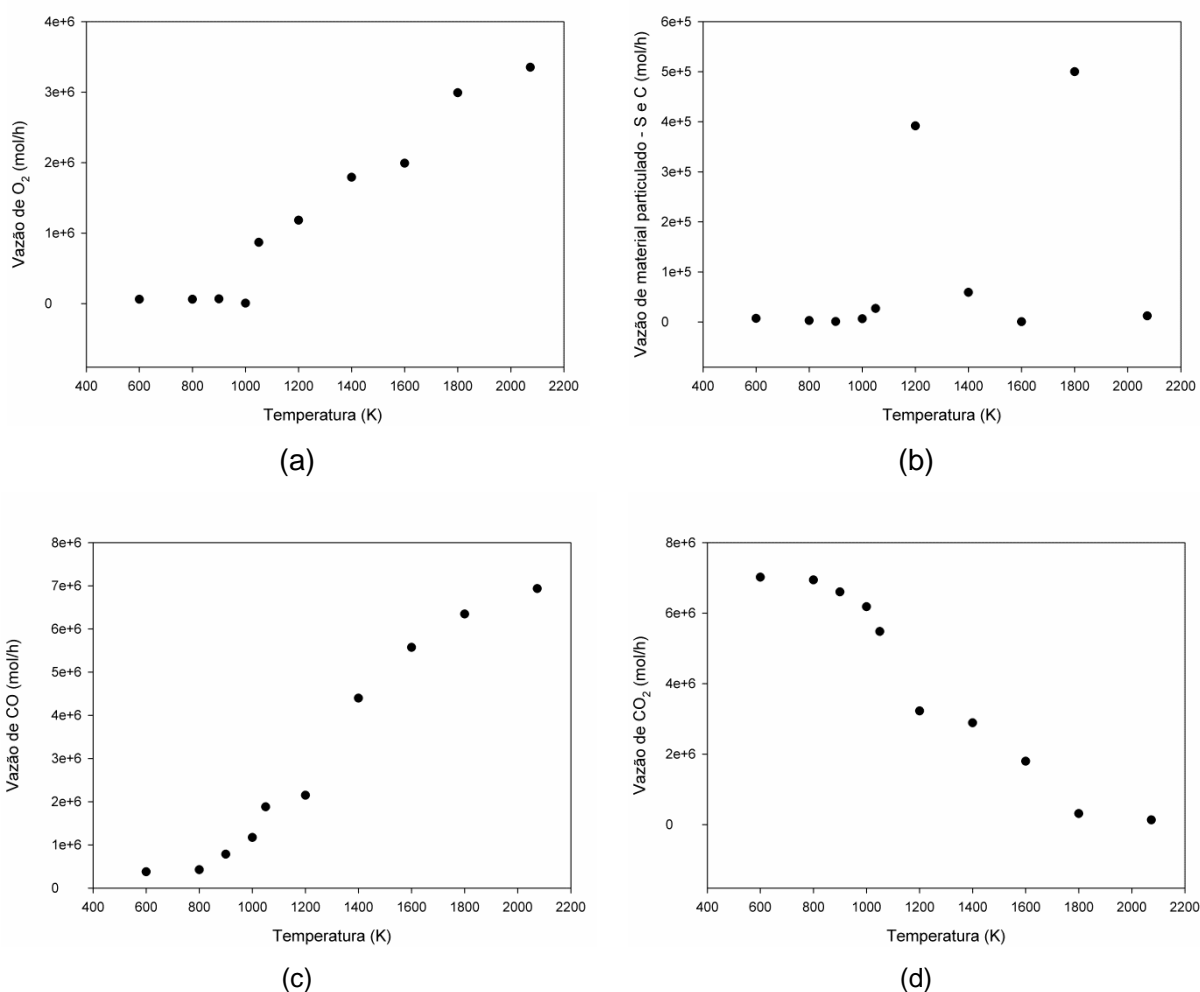
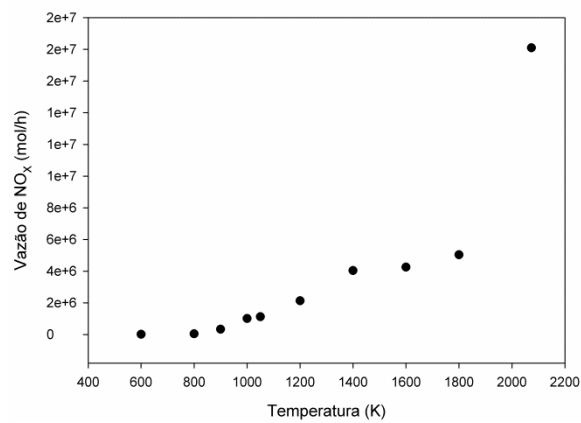
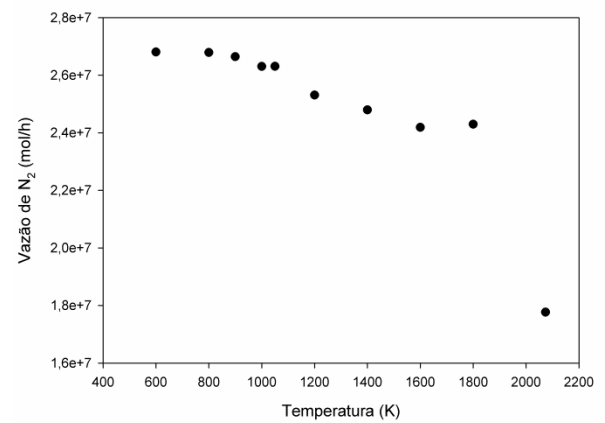


Figura 27 - Variação da temperatura e vazão de O_2 (a) S e C (b) CO_2 (c) e CO (d) nos gases de exaustão da caldeira 1/2

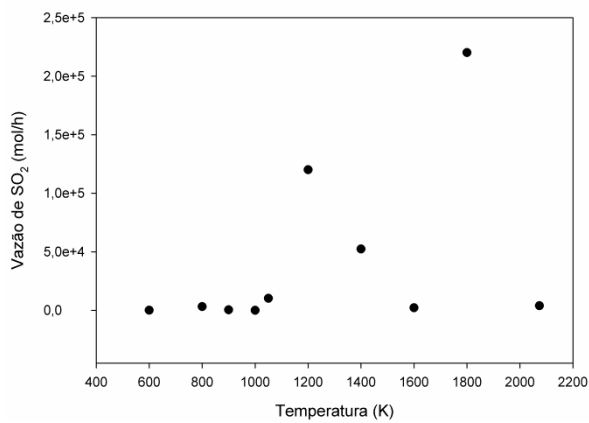
Fonte: Próprio autor.



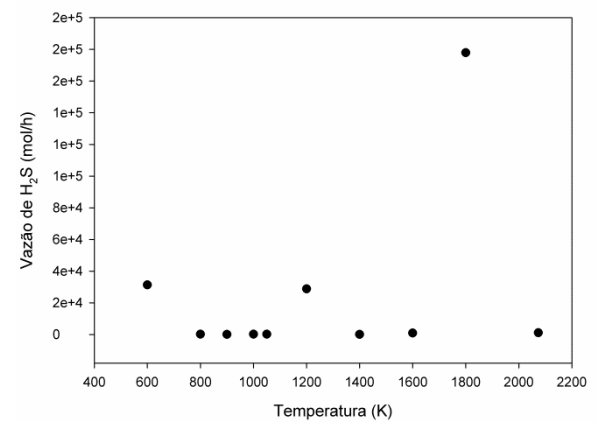
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 28 - Variação da temperatura e vazão de NO_x (a) N₂ (b) SO₂ (c) e H₂S (d) nos gases de exaustão da caldeira 1/2

Fonte: Próprio autor.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, um problema de otimização não linear e restrito foi empregado na análise de uma caldeira siderúrgica. Para isto, foi considerado um conceito termodinâmico que preconiza que a energia de Gibbs total de um sistema fechado, a temperatura e pressão constantes, devem diminuir durante um processo e a condição de equilíbrio é atingida quando a energia de Gibbs alcança seu valor mínimo. A solução do problema de otimização fornece a composição provável química dos gases resultantes da queima na fornalha da caldeira.

Os problemas de otimização resultantes foram resolvidos empregando-se um método determinístico de otimização implementado em um pacote comercial. Durante o estudo, não foi necessária a utilização de recurso computacional avançado e os resultados obtidos estão coerentes com o que se observa na prática para o processo.

Empregando-se dados industriais, foi possível validar os resultados obtidos. Ou ainda, os resultados obtidos (simulados) para as concentrações das espécies químicas presentes na fornalha reproduzem satisfatoriamente as condições operacionais de um sistema real.

De acordo com os resultados obtidos, é possível concluir que a presença do alcatrão na alimentação da caldeira, além de acarretar aumentos significativos na temperatura de operação da fornalha, pode afetar a emissão dos compostos de enxofre. Assim, sugere-se que o emprego do alcatrão na composição da alimentação da caldeira (mix de combustíveis) deve ser cuidadosamente acompanhado, objetivando a mitigação de impactos ambientais e a segurança da operação rotineira da fábrica. Destaca-se ainda que, durante a visita realizada na fábrica, foi possível perceber uma atenção especial dos profissionais da planta à estabilidade do processo quando o alcatrão era empregado na alimentação da fornalha da caldeira. Desta forma, os resultados obtidos aqui apresentados sinalizam uma coerência entre os resultados teóricos obtidos neste trabalho e o comportamento real do processo.

Neste trabalho foi possível ainda avaliar o impacto das alterações na vazão de alimentação de ar e temperatura de operação na composição final dos gases de combustão.

O excesso de ar é fator determinante da eficiência da combustão. Um grande excesso de ar é indesejável para o processo, pois diminui a eficiência térmica e aumenta a emissão do SO_x , que podem acarretar danos ao meio ambiente. Por outro lado, uma carência de O_2 no meio reacional pode resultar em uma combustão incompleta produzindo altas concentrações de gases não oxidados.

A temperatura de operação da caldeira é uma variável que influencia a eficiência energética do sistema e afeta a composição dos gases de exaustão. Os resultados simulados apontam que as emissões do NO_x e CO são diretamente proporcionais à temperatura. Este resultado corrobora com os resultados reportados na literatura aberta. Com relação às emissões de SO_2 , pode-se observar que, de acordo com os valores simulados, a temperatura praticamente não influencia nas emissões deste poluente.

Neste trabalho também foi empregada uma estratégia para a determinação da temperatura adiabática de chama (T_{ad}) na análise da combustão da fornalha siderúrgica. A solução forneceu a T_{ad} resultante da combustão na fornalha da caldeira siderúrgica, com a variação das condições de alimentação do combustível e do ar.

Os resultados obtidos apontam que a T_{ad} pode auxiliar na operação da fornalha, pois a T_{ad} informa o limite superior da temperatura de um processo. Na indústria, transtornos eventuais no processo, podem interferir nas condições de alimentação da fornalha. Em casos de variação nessas condições de operação, a determinação da temperatura adiabática de chama pode auxiliar na avaliação da influência da nova condição operacional no comportamento do processo. A T_{ad} também pode ser utilizada para analisar a eficiência da combustão e ajudar na seleção e especificação dos tipos de materiais usados nos equipamentos das caldeira

Diante do exposto, é possível concluir que a metodologia proposta pode auxiliar o profissional da indústria a acompanhar e propor condições de operação que proporcionem uma maior eficiência energética e uma maior segurança ao processo.

7. RECOMENDAÇÕES

Usualmente o alcatrão tem sido utilizado na composição do mix de combustível a ser alimentado nas fornalhas das caldeiras siderúrgicas. A alimentação do alcatrão na caldeira, além de acarretar aumentos significativos na temperatura de operação, pode afetar a emissão dos compostos de enxofre. Assim, sugere-se um estudo adicional sobre o emprego e efeitos do alcatrão na composição da alimentação da caldeira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, E. J.; MARCHETTI, J. L. Dynamic simulation of large boilers with natural recirculation. **Computers and Chemical Engineering**, v. 23, p. 1031 - 1040, 1999.

ADE, H.; KEUM-SHIK, H. Modeling and simulation of an oxy-fuel combustion boiler system with flue gas recirculation. **Computers and Chemical Engineering**, v. 35, p. 25 - 40, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM:D388 Standard classification of coals by rank**. Washington, p. 1 - 8. 1998.

ANEEL- AGENCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília, p. 1 - 236, 2008.

ARAUJO, L. A. D. **Manual de siderurgia**. 2. ed. São paulo: Arte e ciência, v. 1, 2005.

AUTHIER, O.; THUNIN, E.; PLION, P.; SCHÖNNENBECK, C.; LEYSSENS, G.; BRILHAC, J.; PORCHERON, L. Kinetic study of pulverized coal devolatilization for boiler CFD modeling. **Fuel**, v. 122, p. 254 - 260, 2014.

BALESTIERE, J. A. P. **Cogeração: geração combinada de eletricidade e calor**. Florianópolis: UFSC, 2002.

BP. **BP Statistical Review of World Energy**. p. 1 - 48. 2013.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 436, de 22 de dezembro de 2011. **Diário Oficial da União - DOU**, Brasília, 26 dez. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43611.pdf>>. Acesso em: 22 maio 2015.

CGEE - CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Estudo prospectivo do setor siderurgico - NT Carvão e Coque**. Brasília, p. 1 - 24. 2008.

CGEE - CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Siderurgia no Brasil 2010-2025**. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - CGEE. Brasília, p. 1 - 116. 2010.

COSTA, A. O. S; BISCAIA, E. C.; LIMA, E. L. Chemical Composition Determination at the Bottom Region of a Recovery Boiler Furnace by Direct Minimization of Gibbs Free Energy. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 83, p. 1 - 8, 2005.

D'AMBROSIO, S.; FERRARI, A. Effects of exhaust gas recirculation in diesel engines featuring late PCCI type combustion strategies. **Energy Conversion and Management**, v. 105, p. 1269 - 1280, 2015.

DNPM-DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário mineral**. Brasília, p. 1 - 148. 2013.

DONATELLI, L. M. **Análise termodinâmica aplicada à central termoeletrica da cia Siderúrgica de Tubarão - CST**. 1993. 220 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Escola Federal de Engenharia de Itajubá. Itajuba, 1993.

EL-MAHALLAWY, F.; HABIK, S. E.-D. **Fundamentals and technology of combustion**. 1. ed. Kidlington: Elsevier Science Ltd., 2002.

EPE. **Demanda de energia 2050**. EPE. Rio de Janeiro, p. 1 - 245. 2014.

FOURNEL, S.; MARCOS, B.; GODBOUT, S.; HEITZ, M. Predicting gaseous emissions from small-scale combustion of agricultural biomass fuels. **Bioresource Technology**, v. 179, p. 165 - 172, 2014.

FRANCISCO, R. P. **Estudo termoquímico da queima de combustíveis em caldeiras usando balanços de energia**. 2012. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia, Universidade Federal De São João Del-Rei. São João Del Rei, 2012.

FU, C.; ANANTHARAMAN, R.; JORDAL, K.; GUNDERSEN, T. Thermal efficiency of coal-fired power plants: From theoretical to practical assessments. **Energy Conversion and Management**. v. 105, p. 530 - 544, 2015.

GARCÍA, I.; ZORRAQUINO, J. V. M. Energia e otimização ambiental na geração de termelétricas processos de aplicação de um sistema de captura de dióxido de carbono. **Energy**, v. 27, p. 607- 623, 2002.

GICQUEL, O.; VERVISCH, L.; JONCQUET, G.; LABEGORRE, B.; DARABIHA, N. Combustion of residual steel gases: laminar flame analysis and turbulent flamelet modeling. **Fuel**, v. 82, p. 983 - 991, 2003.

GONCA, G. Investigation of the influences of steam injection on the equilibrium combustion products and thermodynamic properties of bio fuels (biodiesels and alcohols). **Fuel**, v. 144, p. 244 - 258, 2015.

GUNGOR, A. Prediction of SO₂ and NO_x emissions for low-grade Turkish lignites in CFB combustors. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, p. 388 - 400, 2009.

HABIB, M. A.; MOKHEIMER, E. M. A.; SANUSI, S. Y.; NEMITALLAH, M. A. Numerical investigations of combustion and emissions of syngas as compared to methane in a 200 MW package boiler. **Energy Conversion and Management**, v. 83, p. 296 - 305, 2014.

HAHN, C.; ENDISCH, M.; SCHOTT, F. J.P.; KURETI, S. Kinetic modelling of the NO_x reduction by H₂ on Pt/WO₃/ZrO₂ catalyst in excess of O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 168-169 , p. 429 - 440, 2014.

HU, Y. Q.; KOBAYASHI, N.; HASATANI, M. The reduction of recycled NO_x in coal combustion with O₂/recycled flue gas under low recycling ratio. **Fuel**, v. 80, p. 1851-1855, 2001.

IBRAM-INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira**. p. 1 - 68, 2012.

INSTITUTO DE AÇO BRASIL. Aço processo siderúrgico. **Instituto de Aço Brasil**, 2015. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/aco/processo--etapas.asp>>. Acesso em: 10 Janeiro 2015.

KANGAS, P.; HANNULA, I.; KOUKKARI, P. Modelling super-equilibrium in biomass gasification with the constrained Gibbs energy method. **Fuel**, v. 129, p. 86 - 94, 2014.

KORSHIKOV, G. V.; MIKHAILOV, V. G.; TITOV, V. N. Energy Expenditures and CarbonDioxide Emissions at Blast Furnaces. **Steel in Translation**, v. 43, p. 465 - 470, 2013.

KOSTIC, Z.; REPIC, B.; DAKIC, D.; JOVANOVIĆ, L. Influence of furnace combustion conditions on NO_x emissions from lignite flames. **Journal of Hazardous Materials**, v. 37, p. 225 - 232, 1994.

LEANDRO, C. A. S. Fabricação de aço em fornos elétricos a arco. In: MOURÃO, M. B. **Introdução a siderurgia**. 1. ed. São Paulo: ABM, v. 1, 2007. Cap. 6, p. 169 - 188.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações Químicas**. 3. ed. São Paulo: Blucher, v. 1, 2000.

LIANG, X.; JINGQI, Y. Online identification of the lower heating value of the coal entering the furnace based on the boiler-side whole process models. **Fuel**. 2015; 161; 68–77

MALYNOWSKYJ, A. Fabricação de aço líquido em conversor a oxigênio. In: MOURÃO, M. B. **Introdução à siderurgia**. 1. ed. São Paulo: ABM, v. 1, 2007. Cap. 5, p. 125 - 161.

MIROSLAV, K.; DUSAN, G.; SRDJAN, V. Use of Neural Networks for modeling and predicting boiler's operating performance. **Energy**, v. 45, p. 304 - 311, 2012.

MOHAMED, A. H.; ESMAIL, M. A. M.; SOFIHULLAHI, Y. S.; MEDHAT, A. N. Numerical investigations of combustion and emissions of syngas as compared to methane in a 200 MW package boiler. **Energy Conversion and Management**, v. 83, p. 296 - 305, 2014.

MOLLERUP, J. M.; MICHELSEN, M. L. **Thermodynamic Models: Fundamental & Computational Aspects**. 2. ed. Denmark: Tie-line, 2007.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Princípios de termodinâmica para engenharia**. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

MOURÃO, M. B.; GENTILE, E. F. Introdução à siderurgia. In: MOURÃO, M. B., et al. **Introdução à siderurgia**. 1. ed. São Paulo: ABM, v. 1, 2007. Cap. 1, p. 1 - 21.

NÉRON, A.; LANTAGNE, G.; MARCOS, B. Computation of complex and constrained equilibria by minimization of the Gibbs free energy. **Chemical Engineering Science**, v. 82, p. 260 - 271, 2012.

NISTALA, S. H.; SINHA, M.; CHOUDHARY, M. K.; BOSE, G.; SINHA, S. Study of generation of sinter return fines during transportation. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 42, p. 227 - 232, 2014.

NOGAMI, H.; CHU, M.; YAGI, J.-I. Numerical analysis on blast furnace performance with novel feed material by multi-dimensional simulator based on multi-fluid theory. **Applied Mathematical Modelling**, v. 30, p. 1212 - 1228, 2006.

PENA, J. G. C. **Otimização do sistema de distribuição de gases numa usina siderúrgica integrada**. 2013, 159 f. Dissertação (metrado em Engenharia Elétrica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo. ed. Vitória, 2013.

QUITES, E. E. Redução de Minério de ferro em altos-fornos. In: MOURÃO, M. B. **Introdução à siderurgia**. 1. ed. São paulo: ABM, v. 1, 2007. Cap. 3, p. 55-101.

RANGEL, L. P.; BÜCHLER, P. M. Estudo do nitrogênio na combustão do gás natural. **Química Nova**, v. 28, p. 957 - 963, 2005.

REMACRE, A. Z. Processamento Mineral. **Ferro**, 2015. Disponível em: <<https://ge902ferro.wordpress.com/processos/processamento-mineral/>>. Acesso em: 5 janeiro 2015.

SAMBASIVAM, R.; DURST, F. Characteristics of supersonic jets in LD steelmaking. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 37, p. 195 - 203, 2009.

SANGHYUN, P.; JUNGEUN, A. K.; CHANGKOOK, R.; TAEYOUNG, C.; WON, Y.; YOUNG-JU, K.; HO-YOUNG, P.; HEE-CHUN, L. Combustion and heat transfer characteristics of oxy-coal combustion in a 100 MW e front-wall-fired furnace. **Fuel**, v. 106, p. 718 - 729, 2013.

SHIVAPUJI, A. M.; DASAPPA, S. Influence of fuel hydrogen fraction on syngas fueled SI engine: Fuel thermo-physical property analysis and in-cylinder experimental investigations. **International Journal of Hydrogenenergy**, v. 40, p. 10308 - 10328, 2015.

SILVA, W. L.; RIBEIRO, J. C. T.; COSTA JR., E. F. DA; COSTA, A. O. S. Reduction efficiency prediction of cenibra's recovery boiler by direct minimization of Gibbs free energy. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, p. 603 - 611, 2008.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 5. ed. Rio de Janeiro: JC, v. 1, 2000.

SUNDMAN, B.; LUB, X.-G.; OHTANI, H. The implementation of an algorithm to calculate thermodynamic equilibria for multi-component systems with non-ideal

phases in a free software. **Computational Materials Science**, v. 101, p. 127 - 137, 2015.

TAKANO, C. Processos de preparação de matérias-primas siderúrgicas. In: MOURÃO, M. B. **Introdução à siderurgia**. 1. ed. São Paulo: ABM, v. 1, 2007. Cap. 2, p. 21 - 53.

WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R. W. **Combustion Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation**. 4. ed. Berlin : Springer, 2006.

WIKLUND, C.-M.; PETTERSSON, F.; SAXÉN, H. Optimization of a Steel Plant with Multiple Blast Furnaces Under Biomass Injection. **Metallurgical and materials transactions**, v. 44B, p. 447 - 458, abril 2013.

XIAOHUI, Z.; QUN, C.; RICHARD, B.; VIDA, S.; JIM, S. Experimental investigation and mathematical modelling of wood combustion in a moving grate boiler. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1491 - 1499, 2010.

YAMAEV, A. I. Energy-Efficient System for Automatic Control of Gas-Air Duct of Heating Boiler. **Automation in industry**, v. 73, n. 4, p. 765 - 768, 2008.

YANG, C.; GOU, X. Dynamic modeling and simulation of a 410 t/h Pyroflow CFB boiler. **Computers and Chemical Engineering**, v. 31, p. 21 - 31, 2006.

YINHU, K.; XIAOFENG, L.; QUANHAI, W.; XUANYU, J.; SHANSHAN, M.; CHEN, Z.; GUANGYU, L.; HAI, L. An experimental and modeling study of NO_x and CO emission behaviors of dimethyl ether (DME) in a boiler furnace. **Fuel Processing Technology**, v. 122, p. 129 - 140, 2014.

ZHOU, H.; ZHAO, J. P.; LOO, C. E.; ELLIS, B. G.; CEN, K. F. Numerical Modeling of the Iron Ore Sintering Process. **ISIJ International**, v. 52, p. 1550 - 1558, 2012.